#### REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

N° D'ORDRE: SERIE:

#### UNIVERSITE MENTOURI CONSTANTINE FACULTÉ DES SCIENCES DE L'INGÉNIEUR DÉPARTEMENT DE CHIMIE INDUSTRIELLE

#### **THÈSE**

#### En vue de l'obtention

# DU DOCTORAT EN SCIENCE EN GENIE DE L'ENVIRONNEMENT Par Mr Kerroum DERBAL

### DIGESTION ANAEROBIE DES DECHETS SOLIDES MELANGES AVEC LES BOUES DE STATION D'EPURATION

- Jury –

MR. A.H. MENIAI	Professeur, Université de Constantine	Président
MR M. BENCHEIKH LEHOCINE	Professeur, Université de Constantine	Rapporteur
MR S. NACEF	Professeur, Université de Sétif	Examinateur
MR. M. BOUHELASSA	Maître de Conférences, Université de Constantine	Examinateur
Melle N. BOUKHALFA	Maître de Conférences, Université de Biskra	Examinateur
MR F. CECCHI	Professeur, Université de Vérone	Invité
MR P. PAVAN	Professeur, Université de Venise	Invité

...../..../.....

#### **DEDICACE**

Je dédie ce travail à :

A mon père,

A ma mère,

A mon épouse et mes enfants,

A mes frères et sœurs,

A toute ma famille.

#### REMERCIEMENTS

Ces travaux de recherche n'auraient pas pu être réalisés sans le soutien et l'aide de nombreuses personnes.

Je tiens tout d'abord à remercier mon encadreur Professeur Mossaab Bencheikh-Lehocine, pour avoir initié ce sujet de recherche, de m'avoir dirigé en me faisant profiter de sa compétence dans le domaine par ses discussions critiques, sa contribution, ses encouragements et ses conseils assez utiles et fructueux, qu'il n'a pas hésité à m'accorder. Je tiens également à remercier le professeur Abdessalem Hassen Meniai, pour tout ce qu'il a fait pour moi depuis longtemps, en tant que directeur de laboratoire et professeur pour ses discussions fructueuses, ses lectures critiques et souvent objectives. Malgré ses nombreuses taches, monsieur Meniai n'a ménagé aucun effort à aider tous les étudiants et c'est un grand honneur pour moi qu'il préside ce jury.

je remercie également l'équipe du laboratoire de biotechnologie (Université de Vérone, Italie), Docteur David Bolzonella, Professeur Paolo Pavan et Monsieur Marco Zanette et particulièrement Professeur Cecchi Franco, le directeur de groupe de recherche, pour m'avoir accueilli au sein du laboratoire et pour l'intérêt qu'il a manifesté pour ce travail.

Je remercie évidemment l'équipe du laboratoire de la station de traitement des eaux et des déchets de la ville de Treviso, Melles Cristina Cavonato Valantina et Monsieur Paolino et Luca, je les remercie de tout coeur pour leurs aides et leurs soutien quotidien et leurs conseils lors des manipulations surtout les premières semaines de démarrage de la partie expérimentale.

Je tiens à exprimer ma gratitude à Mr le professeur S. Nacef de l'Université de Sétif, Mr le Docteur M. Bouhelassa de l'Université de Constantine, Melle Docteur N. Boukhalfa de l'Université de Biskra pour avoir accepté de juger ce travail. Je tiens à remercier aussi les membres du laboratoire LIPE, pour leurs aides et lambiance de travail crée au sein du laboratoire, sans oublier notre doyen Monsieur El Hadi Belaidi pour sa collaboration son aide toujours précieuse.

Je remercie également l'organisme qui a soutenu financièrement mon séjour en Italie pour la finalisation de cette thèse le Ministère de l'Enseignement Supérieures et de la Recherche Scientifique ainsi que l'Université Mentouri de Constantine qui m'a accordé le détachement.

Enfin, merci à tous ceux qui m'ont toujours soutenu.

#### **SOMMAIRE**

NOMENCLATURE	i
LISTE DES FIGURES	iv
LISTE DES TABLEAUX	vii
INTRODUCTION GENERALE	1
Chapitre I REVUE BIBLIOGRAPHIQUE	3
I.1. Généralités sur les boues et les déchets organiques biodégradable	3
I.1.1. Les boues	3
I.1.2. Les déchets	4
I.2. Procédés de traitement des boues et des déchets	5
I.3. Procédé de digestion anaérobie des boues	5
I.3.1. Historique de la digestion anaérobie	5
I.3.2. Principes généraux de la digestion anaérobie	6
I.3.3. Les différentes étapes de la digestion anaérobie	8
I.3.4. Types des réacteurs et applications	15
I.3.5. Facteurs affectant la stabilité du processus de biogaz	16
I.3.6. Contrôle des paramètres du processus de biogaz	20
I.3.7. Conditions physico-chimiques nécessaires à la digestion anaérobie	23
I.3.8. Avantages et inconvénients de la digestion anaérobie	23
Chapitre II MATERIELS ET METHODES	25
II.1. Origine et caractérisation du substrat	25
II.2. Description du digesteur pilote utilisé	27
II.2.1. Etude de la digestion anaérobie des boues aux températures de 37°C d	et 55°C31
II.2.2. Etude de la co-digestion anaérobie des mélanges de boues et d	e déchets
organiques aux températures 37°C et 55°C	33
II.3. Méthodes d'analyses	35
II.3.1. Détermination de la quantité de matière et de la répartition	35
II.3.2. Dosage du phosphore total	35
II.3.3. Dosage des acides gras volatils (AGV)	35

II.3.4. Détermination de l'alcalinité	36
II.3.5. Analyse du biogaz : quantité et composition	36
II.3.6. Dosage de la quantité de l'azote total et de l'azote ammoniacal	37
II.3.7. Détermination De la demande chimique en oxygène (DCO soluble et Total)	38
Chapitre III DESCRIPTION DU LOGICIEL ADM1 UTILISE POUR	LA
SIMULATION DE LA DIGESTION ANAEROBIE	39
III.1. Modèles de bioréacteurs anaérobies	39
III.2. Le modèle ADM1	40
III.2.1 Introduction	40
III.2.2. Matrice de Peterson	43
III.3. Implémentation des processus biochimiques	44
III.3.1. La désintégration et l'hydrolyse	44
III.3.2. Consommation du substrat	45
III.3.3. Implémentation des processus physico-chimiques	48
III.3.4. Influence de la température	49
III.3.5. Logiciel de simulation	50
Chapitre IV RESULTATS ET DISCUSSION	52
IV.1. Introduction	52
IV.2. Présentation des différents résultats de la digestion anaérobie des boues	52
IV.2.1. Digestion anaérobie des boues à la phase mésophile	51
IV.2.2. Digestion anaérobie des boues à la phase thermophile	67
IV.3. Présentation des différents résultats de la co-digestion anaérobie	<b>78</b>
V.3.1. Co-digestion anaérobie des boues mélangées aux déchets organiques à la p	hase
mésophile	<b>78</b>
V.II.3.2. Co-digestion anaérobie des boues mélangées aux déchets organiques phase thermphile	à la 89
IV.4 Comparaison entre les quatre cas de la digestion anaérobie étudiés	101
CONCLUSION GENERALE	<b>107</b>
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	109
ANNEXE	120

#### **NOMENCLATURE**

AB : alcalinité bicarbonate (mg CaCO<sub>3</sub>/l)

ADM1 : modèle de digestion anaérobie N° 1

AGLC : acide gras à long chaîne (mg DCO /l)

AGV : concentration des acides gras volatils (mg DCO/l)

AT : alcalinité totale (mg CaCO<sub>3</sub>/l)

AP : alcalinité partielle (mg CaCO<sub>3</sub>/l)

COT : carbone organique total (g C/l

CSTR : réacteur complètement agité

DBO : demande biochimique en oxygène (mg/l)

Débit déchet : débit des déchets solides (m³/j)

Débit boues : débit des boues (m<sup>3</sup>/j)

DCO déchet : demande chimique en oxygène des déchets (mg DCO/l)

DCO boue : demande chimique en oxygène des boues (mg DCO/l)

DCO : demande chimique en oxygène (mg/l)

GPR : taux de production du gaz (

HRT : temps de rétention hydraulique (jour)

IWA : association internationale de l'eau

MS : matière solide (g/l)

MO : matière organique (g/l)

OLR : taux de la charge organique (jour)

Ptot : phosphore total (mg P/g TS)

Ptot déchet : phosphore total contenu dans les déchets (mg P/g TS)

Ptot boue : phosphore total contenu dans les boues (mg P/g TS)

Q : débit volumique (m3/j)

SRT : temps de rétention des solides (jour)

SGP : production spécifique du gaz (m³/m³.jour)

S<sub>su</sub>: polysaccharide (KgDCO.m<sup>-3</sup>)

S<sub>aa</sub> : acide aminé (KgDCO.m<sup>-3</sup>)

S<sub>fa</sub> : acide gras (KgDCO.m<sup>-3</sup>)

 $S_{va}$  . valarate total (KgDCO.m<sup>-3</sup>)

S<sub>bu</sub>: butyrique total (KgDCO.m<sup>-3</sup>)

S<sub>pro</sub>: propionate total (KgDCO.m<sup>-3</sup>)

S<sub>ac</sub> : acétate total (KgDCO.m<sup>-3</sup>)

 $S_{h2}$  : gaz d'hydrogène (KgDCO.m $^{-3}$ )

S<sub>ch4</sub> : gaz du méthane (KgDCO.m<sup>-3</sup>)

S<sub>IC</sub> : carbone Inorganique (KgDCO.m<sup>-3</sup>)

 $S_{IN}$  : azote inorganique (KgDCO.m<sup>-3</sup>)

S<sub>I</sub>: inertes soluble (KgDCO.m<sup>-3</sup>)

ST : solides totaux (g/l)

SVT : solides volatils (g/l)

TKN : azote organique total (mg N/l)

TS boue : solides totaux contenu dans les boues (g/l)

ST boue : solides totaux contenu dans les boues (g/l)

SVT : solides volatils (g/l)

SVT boue : solides totaux contenu dans les boues (%TS)

SVT déchet : solides totaux contenu dans les déchets (g/l)

SVT déchet : solides totaux contenu dans les déchets (%TS)

TKN déchet : azote organique total contenu dans les déchets (mg N/l)

TKN boue : azote organique total contenu dans les boues (mg N/l)

TS déchet : solides totaux contenu dans les déchets (g/l)

TVS déchet : solides totaux contenu dans les déchets (g/l)

TVS déchet : solides totaux contenu dans les déchets (%TS)

TS boue : solides totaux contenu dans les boues (g/l)

TVS boue : solides totaux contenu dans les boues (g/l)

TVS boue : solides totaux contenu dans les boues (%TS)

VFA : concentration des acides gras volatils (mg DCO/l)

TA pH=6 : alcalinité total à pH 6 (mgCaCO<sub>3</sub>/l)

TA pH=4 : alcalinité total à pH 4 (mgCaCO<sub>3</sub>/l)

V-CH<sub>4</sub> : volume du méthane (m<sup>3</sup>)

V-CO<sub>2</sub> : volume de dioxyde de carbone (m<sup>3</sup>)

V : volume (m<sup>3</sup>)

% CH<sub>4</sub>: pourcentage du méthane (%)

% CO<sub>2</sub>: pourcentage du dioxyde de carbone (%)

#### LISTE DES FIGURES

- **Figure I.1:** Une vue générale d'un type de digesteur chinois produisant du biogaz pour faire cuire et s'allumer. L'image originale a été éditée dans le journal (Biogas in China) par National office for Biogas Development and Extension, People's Republic of China.
- Figure I.2 : Schéma de la chaîne trophique de la méthanogénèse et ses différentes étapes ([16], [17])
- **Figure I.3:** Dépendance de la température au changement de l'énergie libre dans le métabolisme anaérobie de l'hydrogène et de l'acétate : lignes continue, conditions standards (concentrations 1M, pression 1atm), lignes pointillés, le même pour une pression d'hydrogène  $10^{-4}$ ,  $\Box$ : méthanogènes acétoclastes, O: oxydation d'acétate,  $\Delta$ : méthanogène hydrogénotrophe [72].
- **Figure II.1** Digesteur anaérobie pilote (450 litres)
- **Figure III.1** Flux de DCO pour un composé particulaire renferme 10% inertes, 30% protéines, 30% Lipides et 30% polysaccharides graisses [19].
- Figure III.2 Diagramme schématique d'un digesteur typique à un seul bac ([19]
- Figure IV.1: Evolution du pH dans le digesteur
- Figure IV.2: Variation des ST et SVT
- Figure IV.3: Variation de l'alcalinité dans le digesteur
- Figure IV.4: Variation de la DCO dans le digesteur
- Figure IV.5: Variation de la concentration des AGV dans le digesteur
- Figure IV.6: Volume du biogaz dans le digesteur
- Figure IV.7: Composition du biogaz
- Figure IV.8 : Variation de la production spécifique du biogaz
- **Figure IV.9**: Variation du taux de production du biogaz
- Figure IV.10: Variation de la concentration de l'azote organique
- Figure IV.11: Variation de l'azote ammoniacal dans le digesteur
- Figure IV.12: Variation du phosphore total
- Figure IV.13: Schéma du bilan de matière pour le digesteur anaérobie (T=37°C, Boues)
- Figure IV.14: Variation du pH dans le digesteur
- Figure IV.15: Variation de la concentration des ST et SVT dans le digesteur

Figure IV.16 : Variation de l'alcalinité dans le digesteur

Figure IV.17 : Variation de la demande chimique en oxygène

Figure IV.18: Variation de la concentration des acides gras volatils

Figure IV.19: Variation du volume du biogaz

Figure IV.20: Variation de la composition du biogaz

Figure IV.21 : Variation de la production spécifique du biogaz

Figure IV.22: Variation du taux de production du biogaz

Figure IV.23: Variation de la concentration de l'azote organique

Figure IV.24 : Variation de la concentration de l'azote organique

Figure IV.25: Variation de la concentration du phosphore total

Figure IV.26 : Variation de la concentration en sulfure d'hydrogène

**Figure IV.27**: Schéma du bilan de matière pour le digesteur anaérobie (T=55°C, Boues

Figure IV.28: Variation du pH

Figure IV.29: Variation de la concentration des solides totaux et volatils

Figure IV.30: Variation de l'alcalinité dans le digesteur

Figure IV.31: Variation de la demande chimique en oxygène

Figure IV.32: Variation de la concentration des acides gras volatils

**Figure IV.33**: Variation du volume du biogaz

Figure IV.34: Variation de la composition du biogaz

Figure IV.35: Variation de la production spécifique du biogaz

**Figure IV.36**: Variation du taux de production en biogaz

Figure IV.37 : Variation de l'azote organique

Figure IV.38: Variation de l'azote ammoniacal

Figure IV.39: Variation du phosphore total

Figure IV.40: Variation du sulfure d'hydrogène

Figure IV.41 : Comparaison des résultats expérimentaux et de la simulation de DCOT et

DCOS

Figure IV.42 : Comparaison des résultats expérimentaux et de la simulation du % de CO<sub>2</sub>

et CH<sub>4</sub>

Figure IV.43 : Comparaison des résultats expérimentaux et de la simulation du Volume de

biogaz

**Figure IV.44** : Comparaison des résultats expérimentaux et de la simulation du carbone inorganique

**Figure IV.45** : Comparaison des résultats expérimentaux et de la simulation de l'azote inorganique

Figure IV.46 : Comparaison des résultats expérimentaux et de la simulation du pH

**Figure IV.47** : Comparaison des résultats expérimentaux et de la simulation des acides gras volatils

**Figure IV.48**:.Bilan de matière autour du digesteur anaérobie (Co-digestion T=37°C)

Figure IV.49: Variation du pH dans le digesteur

Figure (IV.50: Variation de la concentration des solides totaux et volatils

Figure IV.51: Variation de l'alcalinité dans le digesteur

Figure IV.52: Variation de la demande chimique en oxygène

Figure IV.53: Variation de la concentration des acides gras volatils

Figure IV.54: Variation du volume du biogaz

Figure IV.55: Variation de la composition du biogaz

Figure IV.56: Variation de la production spécifique en biogaz

**Figure IV.57**: Variation du taux de production du biogaz

Figure IV.58: Variation de la concentration en azote organique

Figure IV.59: Variation de la concentration en azote ammoniacal

Figure IV.60: Variation de la concentration du phosphore total

Figure IV.61: Variation de la concentration en sulfure d'hydrogène

**Figure IV.62**: Bilan de matière pour le digesteur anaérobie (T=55°C, Boues + déchets)

Figure IV.63 : Influence de la température sur la Production du méthane

Figure IV.64: Influence de la température sur la Concentration du substrat biodégradable

Figure IV.65: Influence de la température sur la Concentration des acides gras

Figure IV.66: Influence de la température sur la Concentration des acides simples formés

**Figure IV.67:** Influence de la Concentration du substrat à l'entrée sur la production du méthane

**Figure IV.68:** Influence de la Concentration du substrat à l'entrée sur la concentration des acides simples

**Figure IV.69:** Influence de la Concentration du substrat à l'entrée sur la concentration des acides gras

#### LISTE DES TABLEAUX

- Tableau I.1: Exemples de la fermentation du glucose [34], [35], [36]
- **Tableau I.2 :** Temps de génération à 35°C des bactéries syntrophes connues, isolées de digesteurs, avec différents partenaires
- **Tableau I.3:** Equation et énergie libre des réactions de dégradation anaérobie de l'éthanol, du propionate et du butyrate
- Tableau I.4 : Réactions reliées aux méthanogènes [61]
- **Tableau II.1:** Caractéristiques du substrat d'alimentation (boues seule à 37°C)
- **Tableau II.2 :** Caractéristiques du substrat d'alimentation (boues seule à 55°C)
- **Tableau II.3** Caractéristiques du substrat d'alimentation (boues plus déchet solide à 37°C)
- **Tableau II.4** Caractéristiques du substrat d'alimentation (boues plus déchet solide à 55°C)
- **Tableau II.5** Caractéristiques du mixeur et du circuit de chauffage dans le digesteur pilote Tableaux II.6 résumé des paramètres mesurés et de la fréquence l'analyse
- Tableau II.6 Résumé des paramètres mesurés et de la fréquence l'analyse
- **Tableau II.7** Caractéristiques de l'effluent à la sortie (boue seule à 37°C)
- **Tableau II.8** Caractéristiques de la capacité de production du biogaz à la sortie (boue seule à 37°C)
- **Tableau II.9 :** Caractéristiques de l'effluent à la sortie (boue seule à 55°C)
- **Tableau II.10** Caractéristiques de la capacité de production du biogaz à la sortie (boue seule à 55°C)
- **Tableau II.11:** Paramètres opératoires pour la co-digestion
- **Tableau II.12** Caractéristiques de l'effluent à la sortie (boue plus déchet solide à 37°C)
- **Tableau II.13** Caractéristiques de la capacité de production du biogaz à la sortie (Boue plus déchet solide à 37°C)
- **Tableau II.14** Caractéristiques de l'effluent à la sortie (boue plus déchet solide à 55°C)
- Tableau II.15 Caractéristiques de la capacité de production du biogaz à la sortie

#### (Boue plus déchet solide à 55°C)

**Tableau III.1 :** Composés et unités dans ADM1 Tableau III.2 Implémentation des termes d'inhibition

**Tableau IV.1:** Exemple sur la matrice de Peterson

Tableau IV.2 : Bilan de matière autour du digesteur des boues (cas mésophile)

**Tableau IV.3 :** Bilan de matière autour du digesteur des boues (cas thermophile)

**Tableau IV.4 :** Bilan autour du digesteur (co-digestion, T=37°C)

**Tableau IV.5 :** Bilan autour du digesteur (co-digestion, T=55°C)

### INTRODUCTION

GENERALE

#### INTRODUCTION GENERALE

La pollution de l'eau, de l'air et des sols par les déchets municipaux, industriels et agricoles est en nette évolution de jour en jour. Cela pousse les gouvernements et les industries à rechercher des solutions technologiques permettant un traitement efficace et moins coûteux des déchets. Une des technologies permettant le traitement de la fraction organique de ces déchets est la digestion anaérobie (biométhanisation), qui consiste en une dégradation biologique, en absence d'oxygène, de la matière organique en un mélange de méthane (CH<sub>4</sub>,) et de dioxyde de carbone (CO<sub>2</sub>) appelé 'biogaz'. Grâce à la digestion anaérobie, les déchets deviennent une source de richesses. Cette technologie devient essentielle dans le processus de réduction des volumes de déchets et la production de biogaz, qui est une source d'énergie renouvelable pouvant être utilisée dans la production d'électricité et de la chaleur.

Durant le processus de digestion anaérobie, seule une partie de la matière organique est complètement dégradée, le reste est un excellent agent de fertilisation des terres agricoles et qui peut être utilisé en tant que tel.

Le travail de recherche entrepris dans le cadre de cette thèse concerne en premier lieu un travail expérimental. Qui consiste en la digestion anaérobie des boues de station d'épuration ou mélangées à la fraction organique des déchets municipaux, en considérant les conditions mésophile ou thermophile. Le deuxième aspect de cette recherche a concerné la simulation de la digestion anaérobie utilisant l'ADM1, modèle développé par le groupe de travail sur la digestion anaérobie de l'association international de l'eau (IWA : International Water Association).

La partie expérimentale de cette thèse a été réalisée entre le laboratoire de l'ingénierie des procédés d'environnement (LIPE), le laboratoire de l'université de Vérone et la station de traitement des eaux usées et des déchets de Treviso en Italie, où un digesteur à l'échelle industrielle fonctionne en phase mésophile. Le travail expérimental a permis de mettre évidence les conditions de fonctionnement optimales du point de vue stabilité du système et bio méthanisation. De plus il a permis également de comparer les

quatre configurations et de réaliser l'étude de la co-digestion anaérobie du mélange en phase mésophile à l'échelle industrielle. Parallèlement, le passage de la phase mésophile à la phase thermophile autorise l'augmentation de la charge de déchet qui peut être traitée par ce procédé

La thèse est organisée en quatre chapitres, en plus d'une introduction et une conclusion générale, dont le premier constitue une synthèse bibliographique. Rappelant les différents types de boues et de déchets organiques qui peuvent être valorisés par le procédé de digestion anaérobie, un historique de sa mise en ouvre est présenté. De plus une explication des différentes étapes de la digestion anaérobie à savoir l'hydrolyse, l'acidogène, l'acétogène et finalement la méthanogène est réalisée, avec en plus les populations bactériennes qui sont mise en jeu. De même, les principaux paramètres qui peuvent influencer le phénomène de la digestion anaérobie ainsi que les paramètres qui peuvent le contrôler sont présentés. Par ailleurs, les conditions physico-chimiques nécessaires au bon déroulement de ce processus sont énumérées avec la citation des avantages et des inconvénients de ce système de traitement.

Le chapitre II présente le matériel utilisé dans la partie expérimentale, ainsi que les techniques et les méthodes employées pour le suivi opérationnel des digesteurs à l'échelle pilote et industriel.

Le chapitre III consiste en une présentation détaillée du logiciel ADM1 utilisé, pour la simulation des différents cas rencontrés dans la phase expérimentale (digestion anaérobie des boues seules en phase mésophile et thermophile ainsi que la digestion anaérobie des boues mélangées avec les déchets organiques en phase mésophile et thermophile également).

Dans le chapitre IV sont présentées l'analyse et l'interprétation des résultats obtenus durant le suivi expérimental des différents cas de la digestion anaérobie cités cidessus et la partie simulation concernant chaque cas étudié ainsi que .la présentation du bilan massique lié à chaque cas et en fin une comparaison entre les quatre configurations étudiées.

A la fin une conclusion générale est présentée, où seront rappelés les objectifs fixés et les résultats obtenus avec des recommandations.

### CAPITRE I

## REVUE BIBLIOGRAPHIQUE

#### **CHAPITRE I**

#### **REVUE BIBLIOGRAPHIQUE**

#### I.1. Généralités sur les boues et les déchets organiques biodégradable

L'épuration des eaux usées entraîne la formation de sous-produits organiques qui sont les boues d'épuration, d'une part, D'autre part la présence de déchets solides organiques biodégradables tel que les déchets ménagers, qu'il faut éliminer. De plus les quantités de déchets et de boues augmentent d'une manière exponentielle. Cette situation devient de plus en plus difficile à gérer par les méthodes classiques tel que la mise en décharge ou l'incinération. Ceci a poussé les chercheurs a considéré un processus de traitement qui peut réduire les volumes de boues et de déchets et en même temps généré un sous produit valorisable tel que le composte et le biogaz.

Dans ce chapitre, les différents types de boues et de déchets ainsi que leurs filières de traitement seront présentées. Parmi les traitements potentiels, le cas de la digestion anaérobie sera décrit avec plus de détails.

#### I.1.1. Les boues

Les boues des stations d'épuration sont classées en quatre grands groupes [4] :

#### a) Les boues primaires :

Elles sont issues du traitement primaire et sont produites par simple décantation, en tête de station d'épuration. Ces boues sont fraîches, c'est-à-dire non stabilisées (forte teneur en matière organique) et fortement fermentescibles. De par la nature des nouvelles installations, elles tendent à disparaître.

#### b) Les boues secondaires (autrement appelées boues activées) :

Elles sont issues du traitement secondaire. Elles sont essentiellement composées de biomasse présente en excès dans le système et par la matière réfractaire à l'épuration biologique. Elles sont récupérées après le décanteur secondaire (clarificateur). Ce sont des boues fraîches biologiques, essentiellement sous forme de flocs de bactéries. Leurs pouvoirs fermentescible dépend du temps de séjour dans le système bassin d'aération – décanteur secondaire (aussi appelé âge des boues).

#### c) Les boues mixtes :

Le mélange de boues primaires et secondaires conduit à l'obtention des boues mixtes, leur composition est dépendante de la quantité de boues primaires et secondaires produites. Très fermentescibles, ces boues subissent un traitement de stabilisation.

#### d) Les boues physico-chimiques :

Ces boues sont issues d'un traitement utilisant des floculants minéraux (sel de fer ou d'aluminium). Le traitement physico-chimique est principalement utilisé sur des boues industrielles ou pour l'élimination du phosphore en complément au traitement biologique.

#### I.1.2. Les déchets

Les déchets, peuvent être classés selon leurs sources en quatre type :

- a) Déchet urbain : Dans ce type, on peut distinguer trois composantes principales :
  - La fraction directement biodégradable constituée de matières organiques, principalement les déchets ménagers, les cartons, les herbes. Les déchets ménagers constituent une première catégorie de ressources convertibles en énergie par biométhanisation : il y a récupération du biogaz tout en stabilisant les résidus, ce qui évite des problèmes futurs d'enfouissement;
  - La fraction combustible comprend les matières organiques solides et très lentement biodégradables (copeaux de bois, plastiques et autres matières synthétiques;
  - La fraction inerte qui inclut les cailloux, le sable et des métaux.

#### b) Déchet industriel

Les effluents industriels sont essentiellement constitués d'eaux résiduaires des procédés de fabrication. Leur traitement anaérobie tend à devenir une technique standard et permet de réduire considérablement la taille et le coût des installations classiques de traitement aérobie. Pour les entreprises dont la production de déchets est importante en fraction organique, la digestion anaérobie permet une stabilisation et une réduction du volume de déchets à mettre en décharge et la production de sous produits.

#### c) Déchet agricole

L'agriculture produit beaucoup de résidus, comme exemple la culture des bananes, du blé, olive...etc. la digestion anaérobie présente un traitement efficace pour réduire le volume de ces produits et de leur valorisation énergétique. Dans ce cadre, à titre d'exemple, la digestion anaérobie des feuilles de bananiers a un rendement élevé en biogaz [5] alors que les troncs ont un rendement un peu plus faible [6].

#### I.2. Procédés de traitement des boues et des déchets

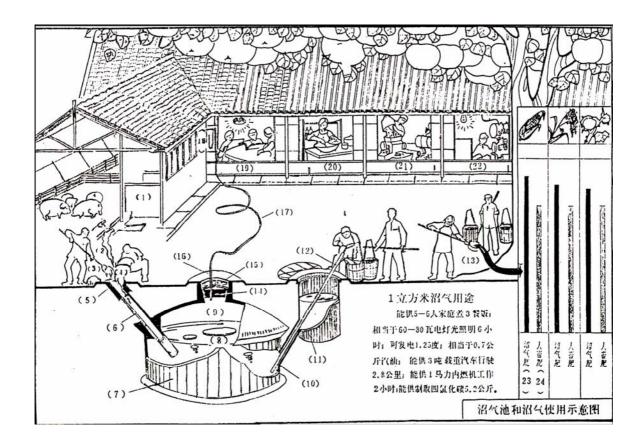
En matière de procédés de traitement des différents types de déchets organiques, il existe plusieurs processus : les procédés thermiques, les procédés physicochimiques, les procédés biologiques et même des systèmes couplés entre les procédés biologiques et les procédés physico-chimiques.

Dans cette étude on s'est intéressé à la valorisation et au traitement par procédés biologiques, et plus spécialement par procédé de la digestion anaérobie en phase mésophile et thermophile, qui sera présenté avec plus de détail dans la partie qui suit.

#### I.3. Procédé de digestion anaérobie des boues

#### I.3.1. Historique de la digestion anaérobie

L'utilisation de la digestion anaérobie pour le traitement des eaux usées et la stabilisation des déchets solides ne sont pas nouvelles du tout; elle sont utilisées depuis le 19<sup>ème</sup> siècle. Dans les régions rurales de la Chine et de l'Inde, des constructions simples de réacteur (voir figure I.1) ont été longtemps employées pour traiter les déchets animales et agricoles dans le but principal de récupérer l'énergie pour faire cuire et allumer [7]. La digestion anaérobie des boues des stations d'épuration, à grande échelle, employant une technologie de pointe a été présentée dans les années 1860 en France [8]. Cependant, ce n'était qu'aux années 70 que le traitement anaérobie a attiré plus d'attention en termes de recherche et développement technologique. Cet intérêt a augmenté, à la suite de la prise de conscience environnementale accrue de la population. En outre, à la fin des années 80, la Co-digestion traite un mélange de différents types de déchets, y compris les déchets d'animaux, les déchets alimentaires et les déchets organiques ménagers, ont été présentées dans plusieurs pays [9]. Aujourd'hui, un nombre important de systèmes technologiques de digestion anaérobie est en service pour le traitement de différents types de substrats et le développement est encore en marche [7].



**Figure I.1**: Une vue générale d'un type de digesteur chinois produisant du biogaz pour faire cuire et s'allumer. L'image originale a été éditée dans le journal (Biogas in China) par National office for Biogas Development and Extension, People's Republic of China.

#### I.3.2. Principes généraux de la digestion anaérobie

Parmi les différentes techniques de stabilisation, la digestion anaérobie, ou méthanisation, est la plus intéressante. En effet, d'après Suh et Roussaux [10] c'est la filière de traitement, accompagnée d'une valorisation agricole, la moins agressive vis-à-vis de l'environnement. Les micro-organismes anaérobies utilisent la pollution organique (matières organiques biodégradables) comme substrat pour produire du biogaz qui peut être valorisable selon plusieurs formes.

Ainsi, la digestion anaérobie permet une réduction de la matière sèche d'environ 50% [11] et la production d'un biogaz, composé principalement de méthane (55-70%) et de dioxyde de carbone (25-40%), avec des traces de l'hydrogène et de H<sub>2</sub>S, [12]. Le méthane peut être valorisé sous forme d'énergie (chaudière produisant de la chaleur ou de l'électricité). En même temps les micro-organismes anaérobies consomment peu d'énergie, ce qui entraîne une production de boues limitée (3 à 20 fois inférieure à un traitement aérobie) [13]. En effet, les micro-organismes n'utilisent qu'environ 10 à 15 % de l'énergie du substrat pour

leur croissance [14], [15], le reste étant utilisé pour la production du biogaz. Enfin, la digestion anaérobie permet une réduction des micro-organismes pathogènes.

La digestion anaérobie consiste en une fermentation des boues, souvent épaissies, sous condition anaérobie stricte. Elle est composée de quatre étapes : l'hydrolyse, l'acidogénèse, l'acétogénèse et la méthanogénèse. Pour mener à bien une digestion anaérobie, il est nécessaire d'avoir des vitesses de réactions équilibrées pour ne pas inhiber une des étapes. Le schéma de principe de la digestion anaérobie est présenté sur la figure I.2, schéma d'après Moletta, [16].

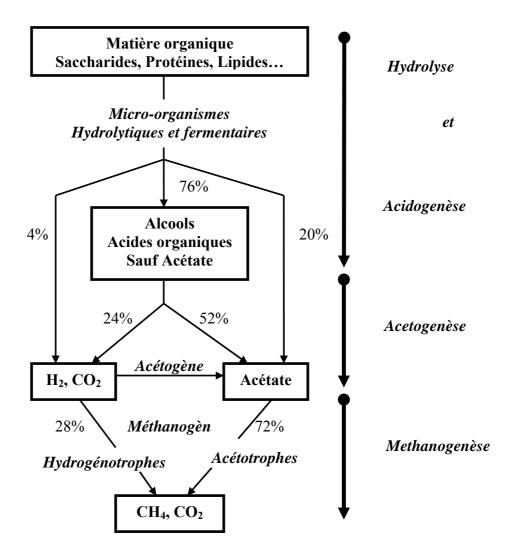


Figure I.2 : Schéma de la chaîne trophique de la méthanogénèse et ses différentes étapes ([16], [17])

#### I.3.3. Les différentes étapes de la digestion anaérobie

La digestion anaérobie est un procédé biologique, qui sert au traitement et valorisation des déchets organiques. Elle contient généralement quatre étapes selon les auteurs, qui sont l'hydrolyse, l'acidogène, l'acétogène et la méthanogène. Dans le cas de la co-digestion, des déchets solides biodégradables sont ajoutés en tête du procédé. Une étape préliminaire de désintégration du substrat, qui est en générale une étape non biologique et sert à la transformation du substrat complexe en polysaccharides, lipides et protéines est considérée [18].

#### a) L'hydrolyse

L'hydrolyse est un processus extracellulaire dans lequel des substances organiques particulaires complexes (protéines, polysaccharides, lipides, cellulose,...etc) sont décomposés en composés simples, solubles (acides aminés, sucres simples, acides gras, glycérol,...etc). C'est une étape importante avant le procédé de fermentation, car les bactéries fermentatives ne peuvent pas absorber les polymères organiques complexes directement dans leurs cellules. Les enzymes hydrolytiques incluent la cellulase, la cellobiase, le xylanase et l'amylase pour la dégradation des polysaccharides en sucres, la protéase pour la dégradation des protéines en acides aminés, et la lipase pour la dégradation des lipides en glycérol et les acides gras à longue chaîne (LCFA) [19]; [20]. Le procédé d'hydrolyse lui-même implique plusieurs étapes, y compris la production d'enzymes, la diffusion, l'adsorption, la réaction et l'étape de désactivation [21]. Le taux global d'hydrolyse dépend de la taille de la matière organique, de la forme, de la surface, de la concentration de la biomasse, de la production d'enzymes et de l'adsorption. [22]; [23]. En plus, l'adsorption concurrentielle de l'enzyme sur le substrat inerte comme la lignine peut également diminuer l'efficacité de l'hydrolyse [24]. Ce processus compliqué a été décrit par plusieurs modèles cinétiques, par exemple, le modèle cinétique basé sur la surface où l'hydrolyse est liée à la concentration du substrat et la superficie des particules [20], où un modèle biphasé où les bactéries sont attachés d'abord aux particules, libèrent alors l'enzyme pour dégrader la matière [15]. L'hydrolyse est donc une fonction de la biomasse et de la concentration en substrat. Cependant, la plupart des auteurs considèrent l'hydrolyse comme un processus simple en utilisant une cinétique de premier ordre dépendante du substrat [25]; [26]; [27]. L'hydrolyse s'est avérée une étape de taux limitant pour la digestion du substrat particulier comme les déchets de porcs, les déchets de vaches

et les boues d'épuration, tandis que la méthanogénèse est l'étape de taux limitant pour des substrats aisément dégradables [10]; [28].

#### b) L'acidogénèse

L'étape d'acidogène consiste en une dégradation des composés produits par l'étape d'hydrolyse, par l'action de bactéries acidogènes et fermentatives. Elle conduit à la formation d'un mélange de composés : acides organiques, acides gras volatils (AGV), alcools, hydrogène, dioxyde de carbone, ammonium,...etc.

Les sucres obtenus à partir de l'étape d'hydrolyse peuvent facilement être dégradés par le procédé de fermentation tandis que les acides gras à longues chaînes doivent être obligatoirement oxydés par un accepteur externe d'électron [29]. Des acides aminés peuvent l'un ou l'autre être dégradés par des réactions dite de (stickland), où un acide aminé agit en tant que donateur d'électron et l'autre comme accepteur d'électron, ou peuvent être oxydés avec un accepteur d'électron externe [30]. Les microbes fermentatifs de glucose ont des métabolismes embranchés, ce qui signifie qu'ils peuvent métaboliser le substrat dans différentes voies qui donnent différentes quantités d'énergie et produisent différents produits de fermentation [31]. Les bactéries fermentatives peuvent fonctionner à des concentrations élevées de l'hydrogène et du formiate [32]. Cependant, sous cette condition, les bactéries emploieront une voie métabolique dans laquelle plus de métabolites réduits sont produits, comme les acides gras volatils (AGV), lactate, et l'éthanol [33]. Des exemples des différents produits de la fermentation de glucose sont montrés dans le tableau I.1.

Tableau I.1: Exemples de la fermentation du glucose [34], [35], [36]

Produits	Réactions
Acétate	$C_6H_{12}O_6 + 2H_2O \rightarrow 2CH_3COOH + 2CO_2 + 4H_2$
Propionate +	$3C_6H_{12}O_6 \rightarrow 4CH_3CH_2COOH + 2CH_3COOH + 2CO_2 + 2H_2O$
Acétate	
Butyrate	$C_6H_{12}O_6 \rightarrow CH_3CH_2CH_2COOH + 2CO_2 + 2H_2$
Lactate	$C_6H_{12}O_6 \rightarrow 2CH_3CHOHCOOH$
Ethanol	$C_6H_{12}O_6 \rightarrow 2CH_3CH_2OH + 2CO_2$

La voie dominante dépend de plusieurs facteurs tels que la concentration en substrat, le pH et la concentration en hydrogène dissout [30]. Sous une charge organique très élevée, la production d'acide lactique devient significative [37]. A bas pH (inférieur à 5) la

production de l'éthanol est élevée, alors qu'à pH plus faible (inférieur à 4) il y a une forte production des acides gras volatils (AGV) [38]; [39.

Cependant, la pression partielle de l'hydrogène a une grande influence sur la voie de fermentation. À basse pression partielle de l'hydrogène la voie de fermentation à l'acétate et l'hydrogène sont favorisés [40]; [41]; [42].

#### c) l'acétogenèse

L'étape d'acétogenèse permet la transformation des acides, issus de la phase d'acidogène, en acétate, en dioxyde de carbone, par l'action des bactéries acétogènes. Cette opération est réalisée par deux types de bactéries :

#### • Les bactéries productrices obligées d'hydrogène

Ce sont des bactéries anaérobies strictes, également appelées OHPA (« Obligate Hydrogen Producing Acetogens »). Elles sont capables de produire de l'acétate et de l'H<sub>2</sub> à partir des métabolites réduits issus de l'acidogenèse tels que le propionate et le butyrate. Il faut noter que ces bactéries ont un temps de multiplication assez long, de l'ordre de 1 à 7,5 jours [43]; [44]; [31].

**Tableau I.2**: Temps de génération à 35°C des bactéries syntrophes connues, isolées de digesteurs, avec différents partenaires

Syntrophomonas wolfeiButyrate sp.Desulfovibrio sp.2,2 jours 3,7 jours 3,7 jours(Mc. Inerney et al. 1981)Valérate Caproate SyntrophomonasM. hungatei M. hungatei7,5 jours 1,1 jours(Roy et al.Syntrophomonas sapovoransOléateM. hungatei M. hungatei1,6 jours 1,6 jours1986)	Syntrophe	Source d'énergie et de carbone	Partenaire du syntrophe	Tg (*) syntrophe	Référence
Stéarate Syntrophomonas Wolinii  Stéarate Propionate  M. hungatei	wolfei  Syntrophomonas sapovorans  Syntrophomonas	Valérate Caproate Butyrate Oléate Stéarate	sp. M. hungatei (*) M. hungatei M. hungatei M. hungatei M. hungatei M. hungatei Desulfovibrio sp.	3,7 jours 3,7 jours 7,5 jours 1,1 jours 1,6 jours 1,9 jours 3.6 jours	et al. 1981)  (Roy et al. 1986)  (Boone et al.

(\*) Tg: Temps de génération minimum; *M. hungatei = Methanospirillum hungatei*.

La thermodynamique des réactions catalysées par ces bactéries acétogènes est défavorable  $(\Delta G^0 \succ 0)$  dans les conditions standards (concentration des réactifs = 1M; pression des gaz = 1 atm). Elles ne deviennent possibles qu'à des pressions partielles d'H<sub>2</sub> très faibles, de l'ordre de  $10^{-4}$  à $10^{-6}$  atm (voir Tableau I.3). L'accumulation d'hydrogène traduit un dysfonctionnement et conduit inévitablement à l'arrêt de l'acétogenèse [45]; [46]; [47].

Ceci implique la nécessité d'une élimination constante de l'hydrogène produit. Cette élimination peut être réalisée grâce à l'association syntrophique de ces bactéries avec des microorganismes hydrogénotrophes, idéalement les *Archaea* méthanogènes, qui vont consommer l'hydrogène produit.

**Tableau I.3**: Equation et énergie libre des réactions de dégradation anaérobie de l'éthanol, du propionate et du butyrate

D/ di	0	D II ( ) )
Réaction	$\Delta G^0$	PpH <sub>2</sub> (atm) à
	(777)	partir
	(KJ)	De laquelle
		-
		$\Delta G^* \prec 0$
$CH_3CH_2OH + H_2O \Leftrightarrow CH_3COO^- + 2H_2 + H^-$	+9,65	< 10 <sup>-1</sup>
	+71,67	$ <3.10^{-5}$
$CH_3CH_2COO^- + 2H_2O \Leftrightarrow CH_3COO^- + 3H_2 + CO_2$	+48,10	< 3.10 <sup>-5</sup> < 6.10 <sup>-5</sup>
$CH_{3}(CH_{2})_{2}COO^{-} + 2H_{2}O \Leftrightarrow CH_{3}COO^{-} + 2H_{2} + H^{-}$		
3 ( 2 / 2 - 2 - 2 - 2 - 2 - 2 - 2 - 2 - 2 -		

**N.B** :  $\Delta G^*$  est calculée en modifiant seulement la pression partielle en  $H_2$  par rapport à  $\Delta G^0$ 

#### • Les bactéries acétogènes non syntrophes

Le métabolisme de ces bactéries est majoritairement orienté vers la production d'acétate. Elles se développent dans les milieux riches en CO<sub>2</sub>, ce qui est très souvent le cas des niches anaérobies. Elles sont pour la plupart autotrophes [57]. On divise classiquement les bactéries acétogènes non syntrophes en deux groupes. Un premier groupe est formé de bactéries qui produisent de l'acétate, du butyrate et d'autres composés à partir de sucres simples. les bactéries de ce groupe sont classées en plusieurs genres tels que *Acetobacterium, Acetogenium, Clostridium, Sporomusa*, etc ...[57]. Les bactéries « homo-acétogènes » constituent le second groupe, elles utilisent l'hydrogène et le dioxyde de carbone pour produire de l'acétate selon la réaction suivante :

$$\Delta G^{0}(KJ)$$

$$2HCO_{3}^{-} + 4H_{2} + H^{-} \Leftrightarrow CH_{3}COO^{-} + 4H_{2}O$$
-104.6

 $\Delta G^0$ , Sont calculées à partir des enthalpies libres de formation des composés données par Thauer [48].

Les bactéries de ce second groupe appartiennent essentiellement au genre *Clostridium*. Elles ne semblent pas entrer en compétition pour l'hydrogène avec les *Archaea* méthanogènes hydrogénotrophes et sont présentes en quantité beaucoup plus faible dans les biotopes anaérobies. Elles ont pu toutefois être identifiées comme partenaires hydrogénotrophes de syntrophes [49]; [50].

#### d) La méthanogénèse

La méthanogénèse consiste à transformer l'acétate, l'hydrogène et le dioxyde de carbone en méthane. Pour cela, il existe deux grandes voies de système, faisant chacune appel à des archées anaérobies strictes :

- 1) Les méthanogènes acétoclastes : acétate +  $H_2 \Leftrightarrow CO_2 + CH_4$
- 2) Les méthanogènes hydrogénotrophes : CO<sub>2</sub> + 4 H<sub>2</sub>  $\Leftrightarrow$  2 H<sub>2</sub>O + CH<sub>4</sub>

Il y a d'autres voies secondaires qui ont une faible importance, voir les paragraphes cidessous.

Dans les digesteurs anaérobies, environ 60 à 70% du méthane sont produits par les méthanogènes acétoclastes [51].

La croissance des archées méthanogènes est lente : temps de génération de 3 jours à 35°C [42]. Comme ce sont les micro-organismes les plus sensibles de l'écosystème, elles régissent la vitesse globale du procédé [33]. De plus, elles sont sensibles à la présence d'inhibiteurs tel que les AGV. Cependant, dans le cas des composés difficilement biodégradable, l'étape limitante du procédé est la phase d'hydrolyse [42], [52].

Durant la méthamogénèse, les produits de la fermentation tels que l'acétate et H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> sont convertis en CH<sub>4</sub> et CO<sub>2</sub> par des archées méthanogènes (archaea methanogenic). Les archées méthanogènes peuvent accroître directement sur H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>, acétate et tout autre composé à un seul carbone tel que le formiate, le méthanol et le méthylamine [53]; [54]. Quelques méthanogènes peuvent utiliser un seul substrat, par exemple, les espèces *Methanosaeta* utilisent l'acétate seulement. D'autres méthanogènes sont plus souples, par exemple, les *Methanospirillum hungatei* et les *Methanobacterium formicicum* se développent sur H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> et le formiate, et l'espèce *Methanosarcina* peut employer H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>, l'acétate, le méthanol et quelques autres composés à un seul carbone [55].

La méthanogénèse est influencée par les conditions de fonctionnement du réacteur telles que la température, le taux de la charge hydraulique, le taux de la charge organique, et la composition du substrat d'alimentation [56], [57]; [58]. De plus des réactions méthanogène, l'inter-conversion entre l'hydrogène et l'acétate catalysé par les bactéries homoacétogène joue également un rôle important dans la voie de formation du méthane. Les homoacétogènes peuvent oxyder ou synthétiser l'acétate tout dépend de la concentration externe en hydrogène [59]; [60]. Ceci le rend capable de concurrencer plusieurs différents microbes, y compris les méthanogènes. Les réactions reliées à la consommation de l'acétate et de l'hydrogène sont montrées dans le tableau I.4.

Tableau I.4: Réactions reliées aux méthanogènes [61]

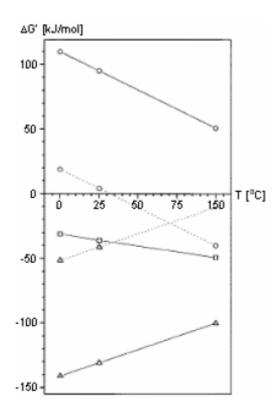
	Réaction	$\Delta G$ $(KJ/mol)$
Méthanogénèse hydrogénotrophes	$4H_2 + CO_2 \rightarrow CH_4 + 2H_2O$	-135.0
Méthanogène acétoclastes	$CH_3COOH \rightarrow CH_4 + CO_2$	-31.0
Oxydation d'acétate	$CH_3COOH + 2H_2O \rightarrow 4H_2 + 2CO_2$	+104.0
Homoacétogènes	$4H_2 + CO_2 \rightarrow CH_3COOH + 2H_2O$	-104.0

Selon le tableau I.4, à la température standard, la consommation d'hydrogène par les méthanogène hydrogénotrophe est plus favorable que par les homoacétogène. La consommation d'acétate par des méthanogènes acétoclastes est également plus favorable que l'oxydation d'acétate. Les méthanogènes hydrogénotrophe fonctionnent mieux à haute pression partielle d'hydrogène, alors que les méthanogènes acétoclastes sont indépendants de la pression partielle d'hydrogène [50].

À des températures élevées (> 30°C) la voie d'oxydation d'acétate devient plus favorable [62]. Il a été trouvé que la formation du méthane par voie d'oxydation d'acétate peut contribuer jusqu'à 14% de la conversion totale d'acétate en méthane dans des conditions thermophiles (60°C) [63]. Ceci correspond à une abondance élevée de méthanogène utilisateur d'hydrogène dans un digesteur thermophile. Cependant les méthanogènes acétoclastes tels que *la Methanosarcina thermophilia* fonctionnent également à température élevée [64]. Aux concentrations élevées en acétate, la voie de méthanogène acétoclaste est plus favorable que l'oxydation syntrophique d'acétate [65]; [66]. Cependant, en conditions extra-thermophiles (>65°C), qui est au delà de la température optimale (63°C) des méthanogènes acétoclastes, la voie syntrophique d'oxydation d'acétate domine [67].

L'oxydation d'acétate a une température limite inférieure de fonctionnement qui est de (37°C) [68]; [69], par contre à des faibles températures, une faible pression partielle en hydrogène est nécessaire pour obtenir l'énergie pour l'étape de l'oxydation comme le montre la figure I.3 [70]. Dans des conditions psychrophiles (< 15°C), l'activité des méthanogènes utilisateurs d'hydrogène est très faible. Le homoacétogénèse succède comme fonction principale d'enlèvement d'hydrogène, et la formation de méthane par les méthanogènes acétoclastes deviennent dominantes [62]. La formation du méthane par les homoacétogènes sous la température psychrophile peut être arrivé jusqu'à 95% de la production totale de méthane [12]. Cependant, les méthanogènes acétoclastes sont plus

sensible à l'ammoniaque que les méthanogènes utilisateurs d'hydrogène [28]; [63]. L'oxydation d'acétate peut dominer aux températures modérées (mésophiles ou inférieures) si les concentrations élevées en ammonium empêchent les méthanogènes acétoclastes [71]; [72].



**Figure I.3**: Dépendance de la température au changement de l'énergie libre dans le métabolisme anaérobie de l'hydrogène et de l'acétate : lignes continue, conditions standards (concentrations 1M, pression 1atm), lignes pointillés, le même pour une pression d'hydrogène  $10^{-4}$ ,  $\Box$ : méthanogènes acétoclastes, O: oxydation d'acétate,  $\Delta$ : méthanogène hydrogénotrophe [72].

Comme représenté sur la figure I.2, dans les digesteurs anaérobies normaux, l'acétate est le précurseur de la formation jusqu'à 70% de la totalité du méthane produit tandis que le reste provient de H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> [73]. Les deux importants methanogènes acétoclastes sont les *Methanosaeta* et les *Methanosarcina* [74]; [75]. Dans la plupart des digesteurs anaérobies traitants un mélange des déchets d'animaux et des déchets organiques, les *Methanosarcina* sont dominants, suivi par les *Methanobacteriales*, les *Methanomicrobiales et les Methanococcales utilisateurs d'hydrogène* [76]; [77]. Le facteur principal qui affecte les populations *de Methanosaeta* et de *Methanosarcina* c'est le niveau des acides gras volatils (AGV), particulièrement l'acétate [78]; [79]. Le *Methanosaeta* a des affinités plus élevées à l'acétate mais un taux de croissance plus faible, et elle est trouvé dominante à de faibles

concentrations en acétate (<1 mM), tandis que le *Methanosarcina* domine à une concentration élevée en acétate [80]; [81].

Donc d'une manière générale, La méthanogénèse élimine l'hydrogène et l'acétate du processus et elle a ainsi une grande influence sur les deux étapes d'acétogénèse et d'acidogénèse. La méthanogène hydrogénotrophe se produit simultanément avec l'acètogène syntrophique. La méthanogènes hydrogénotrophes est un régulateur primaire dans le processus anaérobie et son échec dans le fonctionnement affectera fortement les bactéries syntrophiques acétogènes et donc le procédé en général [82]. L'accumulation des produits réduits de la fermentation dans le digesteur anaérobie est principalement due à l'insatisfaisante élimination de l'hydrogène et de l'acétate qui est due à plusieurs raisons. Par exemple, la charge organique élevée qui augmente la production d'hydrogène et des acides gras volatils (AGV) au delà de la capacité des méthanogènes, ayant comme résultat l'accumulation des AGV, ou la diminution de la capacité des méthanogènes, due à l'inhibition par les composés toxiques ou la baisse de pH (<6) [83]

#### I.3.4. Types des réacteurs et applications

Les digesteurs anaérobies conventionnels opèrent en semi-continus, en continus ou fermés. Les opérations en semi-continues ou en continues sont préférables car le taux de croissance maximum peut être obtenu constamment à l'équilibre en contrôlant le taux d'entrée. Dans le système fermé, l'équilibre ne peut pas être obtenu pendant que les concentrations des composants dans le digesteur changent avec le temps [71].

Le choix du type de réacteur utilisé est déterminé selon les caractéristiques du déchet à traiter. Les déchets solides et les boues sont principalement traités dans des réacteurs par écoulement continu (CSTRs), alors que les déchets organiques solubles sont traitées en utilisant des systèmes de biofilm à taux élevé tels que les filtres anaérobies, les réacteurs à lit fluidisé les réacteurs anaérobies à flux ascendant (UASB) [84].

Dans les systèmes de biofilm la biomasse est maintenue dans les agrégats du biofilm/granule où le temps de rétention des boues (SRT) est beaucoup plus élevé que le temps de rétention hydraulique (HRT). Ce qui est d'avantage ici, c'est que le réacteur peut fonctionner au débit élevé et peut tolérer des concentrations des espèces toxiques plus élevées que les systèmes (CSTR). Les systèmes à biofilm fonctionnent normalement en mode continu avec un (HRT) inférieur à 5 jours (souvent au-dessous de 24 heures) [25]. Les systèmes peuvent fonctionner dans une large gamme de température, des conditions psychrophiles (3°C) [16] jusqu'au conditions extra-thermophiles (80°C) ([29]. Pour le

traitement anaérobie des déchets organiques solubles les systèmes de UASB à taux élevé sont les plus utilisés.

Dans des systèmes de CSTR, la biomasse est suspendue dans le liquide principal et sera enlevée ainsi que l'effluent tels que le temps de rétention des boues (SRT) est égal au temps hydraulique de rétention (HRT). Ceci le rend nécessaire de fonctionner à un temps de rétention hydraulique élevé (HRT) généralement entre 10 et 20 jours, pour éviter le lessivage des méthanogènes qui ont un temps de croissance long. Dans la co-digestion anaérobie d'un substrat qui se compose des boues et des déchets organiques comme le cas dans cette thèse, le processus est généralement opéré dans un type CSTR en mode semicontinu où le digesteur est alimenté par une quantité de substrat après qu'une quantité égale soit retirée du digesteur. Les systèmes de production de biogaz à grande échelle ont généralement des récipients de collecte et de stockages des déchets (ce qui est le cas de la station de traitement des eaux et des déchets de Treviso, Italie, où se trouve le digesteur pilote ainsi que celui à l'échelle industriel), qui permettent la stabilité de l'opération. L'addition des déchets organiques aux boues aide d'une manière significative à l'augmentation de la production du biogaz [85] et aussi comme discutée dans le chapitre IV de cette thèse.

#### I.3.5. Facteurs affectant la stabilité du processus de biogaz

Les facteurs affectant la production de biogaz sont principalement basés sur les conditions opératoires ainsi que l'alimentation du digesteur. Les conditions de fonctionnement tels que le pH et la température influencent directement les microorganismes. Les perturbations par l'alimentation incluent la composition et la concentration de déchet, et les composés toxiques et les inhibiteurs. Parfois, les composés toxiques ne sont pas présents au départ dans l'alimentation, mais ils sont produits à l'intérieur du réacteur à partir de la dégradation du substrat (comme exemple les AGV et l'ammoniaque).

#### a) Le substrat

Le type et la composition du substrat déterminent directement le rendement de biogaz. En anaérobie le substrat d'alimentation est souvent mesuré en terme de la demande chimique en oxygène totale (DCO) ou en terme des solides volatils totaux (SV). Il est important de distinguer entre la fraction dégradable disponible et la fraction inerte, car une fraction considérable de la DCO à l'entrée est inerte [86]; [87]; [10]. Le déchet qui contient une teneur élevée en eau a un rendement faible en méthane par DCO ou SV.

Les déchets organiques contiennent une composition variées : les composés majeurs sont les saccharides (qui sont divisées en deux fractions, facilement et lentement dégradables),

les lipides (facilement dégradables), les protéines (facilement dégradables), les AGV (facilement dégradables), ainsi que d'autres composés [88]. Le rendement du méthane des déchets et généralement dans la gamme de 100 à 400 L CH<sub>4</sub>/Kg SV.

En revanche, la plupart des déchets organiques contiennent une fraction élevée du substrat facilement dégradable, qui donne un rendement élevé de méthane et de production d'AGV. Il est donc important de contrôler la charge organique et hydraulique selon la capacité du digesteur. Lorsque le processus fonctionne à faible taux de charge à l'entrée cela donne un taux de production de biogaz faible également. Bien que ceci puisse empêcher la rupture du processus, il est peu économique parce que la capacité du processus n'est pas entièrement utilisée. L'augmentation de la charge donne plus de biogaz mais aussi il y a le risque de la surcharge, qui a comme conséquence l'accumulation des AGV. La concentration élevée d'AGV diminue le pH et fait que les AGV deviennent plus toxiques aux méthanogènes, qui peuvent mener le processus à la rupture.

Suffisamment de nutriments sont également importants pour la croissance des cellules microbiennes. Les macro nutriments tels que le carbone, l'hydrogène, l'azote et l'oxygène sont les composants principaux des cellules dans la biomasse. Comme il y en a d'autres tels que le soufre, le phosphore, le potassium, le calcium, le magnésium et le fer qui sont exigés [89]. Ces macro-nutriments devraient être présents dans la cellule autour de 10<sup>-4</sup> M, alors que les micro-nutriments tels que le nickel et le cuivre sont exigés en petite quantité [90]. La plupart des nutriments peuvent être inhibiteurs s'ils sont présents avec des concentrations élevées. Le sulfure et le phosphate comme exemple peuvent diminuer la disponibilité biologique d'ion en métal par la l'effet de la précipitation.

#### b) La température

La digestion anaérobie peut être appliquée dans une large plage de température, en psychrophile (< 20 °C) [91], en mésophile (25-40 °C), en thermophile (45-60 ° C) [92], et même en conditions extra thermophiles (>60 °C) [93]. La température a un effet direct sur les propriétés physico-chimiques de tous les composants dans le digesteur et affecte aussi la thermodynamique et la cinétique des processus biologiques. La température détermine si une réaction spécifique est favorable.

L'augmentation de la température a plusieurs avantages [44], dont :

 Augmente la solubilité des composés organiques qui les rend plus accessibles aux micro-organismes.

- Augmente les taux chimiques et biologiques des réactions, et accélère ainsi le processus de conversion, donc le réacteur peut être plus petit et peut fonctionner avec un plus faible temps hydraulique de rétention (HRT).
- Améliore plusieurs propriétés physico-chimiques comme la diffusivité du substrat soluble, l'augmentation du taux de transfert de liquide vers le gaz dû à la faible solubilité du gaz, diminution de la viscosité liquide qui fait diminué l'énergie d'agitation nécessaire et améliore également la séparation liquide-solide de la biomasse.
- Augmente le taux de mortalité des bactéries pathogènes particulièrement en condition thermophile, qui diminue le temps requis pour la réduction des pathogènes [55]; [94].

En plus, les réactions d'oxydations d'acide organique deviennent plus énergiques à température élevée, ce qui est avantageux pour la dégradation d'acide gras à longue chaîne (AGLC), d'acide gras (AG) et d'autres intermédiaires [95].

Néanmoins, la haute température peut avoir un certain effet négatif. L'augmentation de la température diminue le pKa de l'ammoniaque, augmente ainsi la fraction d'ammoniaque libre (NH<sub>3</sub>) qui est un inhibiteur des microorganismes. En outre, l'élévation de la température augmente le pKa des AGV, qui augmente sa fraction non dissociée, particulièrement à faible pH (4-5), comme dans le réacteur acidogène [95]. Ceci rend le processus thermophile plus sensible à l'inhibition. Cependant, en raison de la multiplicité d'avantages à hautes températures, l'opération thermophile est populaire dans les applications anaérobies où l'inhibition d'ammoniaque n'est pas la première considération.

#### c) pH et pouvoir tampon

Le niveau de pH a un effet sur l'activité enzymatique dans les micro-organismes, puisque chaque enzyme est en activité seulement dans une gamme spécifique de pH, et il a son activité maximale à son pH optimal [96]. Chaque groupe de micro-organismes a différentes gammes optimales de pH. L'archée méthanogène peut fonctionner dans un intervalle de pH tout à fait étroit, de 5.5-8.5 avec une gamme optimale de 6.5-8.0 [97]. Les bactéries fermentatives peuvent fonctionner dans une plage de pH plus large, 4 à 8.5 [98]. Une étude de la fermentation du glucose où des méthanogènes ont été lessivés pour un faible temps hydraulique de rétention, a prouvé qu'à pH entre 5-7, les produits principaux étaient l'acide acétique et l'acide butyrique, alors qu'à pH 8.0, les produits principaux étaient l'acide acétique et l'acide propionique. Le pH affecte également l'équilibre acide-

base de différents composés dans le digesteur. Dans un digesteur anaérobie de culture mixte la gamme optimale de pH est 6.6-7.4 [99].

Le pouvoir tampon, ou la résistance de la solution au changement de pH est également important pour la stabilité du processus. L'amortisseur principal dans les digesteurs anaérobies est le bicarbonate (HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>), avec un pKa de 6.3, tandis que les principaux acides produits sont les AGV, avec un pKa global approximativement de 4.8 [100]. D'autres composés trouvés dans le digesteur influencent également l'équilibre du pH s'ils sont présents avec des concentrations élevées, par exemple, l'ammoniaque (NH<sub>4</sub><sup>+</sup>/NH<sub>3</sub>, pKa 9.3), le sulfure d'hydrogène (H<sub>2</sub>S/HS<sup>-</sup>/S<sup>2-</sup>, pKa 7.1 et 13.3) et le phosphate d'hydrogène (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup>/HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>, pKa 2.1, 7.2 et 12.3). Les digesteurs de déchets (principalement un mélange de déchet de vache et de porc) ont normalement un pouvoir tampon élevé de bicarbonate en alimentation et un contenu élevé d'ammoniaque, ce qui donne un pH stable autour 7.5-8.0 [100], et le système peut tolérer plutôt une concentration élevée d'AGV avant la baisse du pH.

#### d) Intensité de mélange

Plusieurs études ont prouvés que l'intensité de mélange dans un réacteur de type CSTR a un effet sur l'inhibition du processus et le rétablissement de la surcharge organique [98]; [19]; [100]. D'autres chercheurs [101] ont étudiés l'accumulation de l'acétate et de propionate dans un digesteur de type CSTR qui traite les déchets solides municipaux et les biosolides avec un démarrage agressif et une surcharge organique. Ils ont constaté que tandis que l'acétate était par la suite consommé, le propionate a persisté dans tout le système et il a commencé à diminuer seulement après que la vitesse de mélange a été réduite. Ils ont également constaté qu'un réacteur avec un mélange réduit peut tolérer une charge organique plus élevée que le réacteur avec un mélange intensif. Une autre étude [102] sur des digesteurs de type CSTR traitant les déchets solides municipaux et les déchets d'animaux (manure), a prouvé que si la charge organique était élevée, un mélange intensif a comme conséquence l'acidification et l'échec du processus, alors qu'un mélange à faible intensité était cruciale pour une réussite de la digestion. Dans cette étude Ils ont supposé que le mélange empêche l'établissement des zones méthanogéniques dans le réacteur et ils ont évalué ceci dans un modèle mathématique.

#### e) Composés toxiques / inhibiteurs

Les composés inhibiteurs sont l'un ou l'autre présent déjà dans le substrat ou produit pendant la dégradation. La plupart des inhibiteurs sont formés pendant la dégradation du substrat, tels que l'AGV, l'AGLC, l'ammoniaque et le sulfure. Quelques inhibiteurs sont présents déjà en substrat, tels que l'AGLC, et les métaux lourds.

L'AGV est l'intermédiaire principale dans la digestion anaérobie, et il s'accumule sous l'action du déséquilibre du processus. A faible pH, l'AGV devient plus toxique, cela est dû à l'augmentation de sa fraction non dissociée. La concentration seuil d'inhibition d'AGV dépend du pouvoir tampon de réacteur.

L'ammoniaque vient principalement de la dégradation de déchet de protéine. Une étude sur 18 stations centrales de biogaz au Danemark, a prouvé que l'ammoniaque était un facteur significatif affectant la stabilité du processus [103]. L'augmentation de la toxicité d'ammoniaque à pH et à température élevés dus à la concentration plus élevée de l'ammoniaque libre qui est connue comme un inhibiteur. Une concentration de l'ammoniaque de l'ordre de 2 gN/l n'aura aucun effet inhibiteur sur les méthanogènes acétoclaste [104]. Cependant, l'activité des méthanogènes est diminuée lors de l'augmentation de la concentration de l'ammoniaque, et l'inhibition total est atteint pour une concentration de 10 gN/l. De plus le pH a un une influence sur l'effet inhibiteur de l'ammoniaque. A une concentration élevée en ammoniaque et à pH entre 7.0 et 7.5, l'effet inhibiteur est faible.

#### I.3.6. Contrôle des paramètres du processus de biogaz

Le contrôle des digesteurs anaérobies est nécessaire pour assurer la réussite de l'opération. Puisque la digestion anaérobie est un processus complexe impliquant plusieurs groupes de micro-organismes qui sont sensibles à plusieurs facteurs de fonctionnement, il est important de pouvoir détecter le déséquilibre de processus au début et donc l'action peut être prise à temps pour empêcher l'échec du processus. Comme avec d'autres processus biologiques, la digestion anaérobie peut être contrôlée en mesurant la conversion de substrat (DCO ou SV enlevé), l'accumulation d'intermédiaires (AGV, pH, alcalinité, H<sub>2</sub>, CO), la formation de produit (taux de production de gaz, CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub>), les communautés microbiennes (populations, diversité).

#### a) Méthane et dioxyde de carbone

Le biogaz est composé principalement de CH<sub>4</sub> et de CO<sub>2</sub>. Le rapport de CH<sub>4</sub> au CO<sub>2</sub> est normalement stable dans le réacteur et un changement du rapport peut être dû au déséquilibre du processus. Cependant, le rapport de méthane dépend également de la composition du substrat, de la température, du pH et de la pression [105]. Puisque la dissolution du CO<sub>2</sub> dépend fortement du pH, la fluctuation du pH peut également changer

la composition du gaz. Un meilleur indicateur est donc la production de méthane, plutôt que la composition en méthane dans le gaz [106]; [107].

La production de méthane combine la production de biogaz à la mesure de pourcentage de méthane. Le paramètre peut être exprimé pareillement à la production de biogaz, comme taux ou rendement. Le taux de production de méthane (L-CH4/jour) a été utilisé avec succès comme un indicateur en ligne pour contrôler un digesteur de type CSTR alimenté en glucose comme substrat [108] et également recommandé dans d'autres cas [109]; [90]. Cependant, des chercheurs [110] ont examiné l'utilisation du taux de production de méthane et du rendement de méthane (mL-CH4/gVS) comme indicateur de processus et ils ont prouvé que le taux de production de méthane ne dépend pas seulement de l'état du processus mais aussi de la charge du réacteur. Le rendement de méthane pourrait refléter le déséquilibre de processus mais le changement était relativement faible. De plus, ils ont remarqué que l'utilisation du rendement de méthane est douteuse puisqu'il pourrait encore se produire de même avec la continuité d'accumulation d'AGV. La réponse de méthane était significative seulement après que le déséquilibre du processus a été bien entamé [111].

#### b) Le pH

Le pH est normalement relativement facile à mesurer, et souvent le seul paramètre de la phase liquide qui est mesuré en ligne. Le changement du pH peut être un indicateur, et la cause du déséquilibre du processus, puisque les micro-organismes peuvent fonctionner seulement dans une plage spécifique de pH (discuter dans la partie précédente). Le pH d'alimentation peut également affecter le pH dans le digesteur. L'utilisation du pH comme indicateur du processus est normalement basée sur le fait qu'une baisse de pH correspond à l'accumulation d'AGV. Quelques systèmes anaérobies appliquent le contrôle du pH où un acide ou une base sont ajoutés pour assurer le pH approprié pour la croissance microbienne. Dans un réacteur de pouvoir tampon faible et sans commande de pH, l'accumulation d'AGV peut diminuer le pH rapidement, et le pH est un indicateur efficace du processus. Cependant, il n'est pas recommandé d'employer le pH pour indiquer le déséquilibre du processus dans un système bien protégé (pouvoir tampon élevé) où le changement du pH par l'accumulation d'AGV est souvent lent et trop petit [112]. Le pouvoir tampon élevé résistera au changement de pH et la baisse de pH se produira souvent après que le processus soit sévèrement déséquilibré [113]; [114]. Dans le digesteur de déchet d'animaux l'AGV pourrait s'accumuler jusqu'à 100 mM tandis que le pH changeait seulement 0.5 unité.

#### c) L'alcalinité ou pouvoir tampon

L'alcalinité ou le pouvoir tampon est une meilleure alternative que le pH pour indiquer l'accumulation d'AGV, parce que l'augmentation d'AGV consommera directement l'alcalinité avant le grand changement de pH. Cependant, il s'est avéré que l'alcalinité totale (AT) mesurée par la titration de l'échantillon à pH 4.3 est peu sensible à cause de la combinaison de résultat d'AGV et de bicarbonate à l'AT [100], [50]; [42]. L'alcalinité partielle (AP) ou l'alcalinité de bicarbonate mesurée par titration d'échantillon à pH 5.75 a une corrélation empirique à l'accumulation d'AGV [115]. Cependant, on n'observe pas ce rapport pendant l'accumulation de VFA lors de la surcharge d'ammoniaque, car l'ammoniaque ajoute l'alcalinité au système [116]. D'autres auteurs ont suggéré le rapport de AGV/AT comme indicateur où un digesteur simple devrait avoir un rapport dans la gamme de 0.1-0.35 [117].

#### d) Les acides gras volatils

L'accumulation des acides gras volatils (AGV) pendant le déséquilibre du processus reflète directement un désaccouplement cinétique entre les producteurs et les consommateurs acides [118]. La concentration d'AGV a été plus suggérée pour le contrôle et la surveillance du digesteur anaérobie [14], [16], [100]. Dans un système faiblement protégé, le pH, l'alcalinité partielle et les mesures d'AGV sont utiles pour le contrôle de processus tandis que dans le système à pouvoir tampon élevé (fortement protégé), l'AGV est fiable pour indiquer le déséquilibre de processus [119]. L'AGV est généralement mesuré par la chromatographie en phase gazeuse (CG) avec l'utilisation d'un détecteur à ionisation de flamme (FID), pour obtenir les AGV individuels, ou par titration qui donne la concentration d'AGV total, qui est moins chère et largement utilisée aux stations commerciales de biogaz. Plusieurs méthodes de titration pour la détermination d'AGV total ont été proposés, par exemple une titration simple [120], une titration à 5-point [121], et une titration à 8-point [121].

Cependant, plusieurs études ont précisé que l'AGV individuel peut fournir une information plus importante comme avertissement à tôt avant l'échec de processus [77]; [86].

#### e) Réduction de matière organique

Il y a beaucoup d'applications industrielles dans lesquelles le but principal de la digestion anaérobie est concentré sur le traitement de déchet organique au lieu de la production de gaz. À ce propos, l'élimination de la matière, qui est la différence entre la matière organique contenue avant et après traitement, est un paramètre important qu'il faut contrôler. L'élimination de la matière organique dans la digestion anaérobie est mesurée en

terme de ST, SV, COT, DCO ou DBO [122]. Ces paramètres conviennent au contrôle de la digestion anaérobie appliquée à plusieurs types de déchets.

# f) l'Oxyde de carbone

L'oxyde de carbone est un intermédiaire possible dans la voie métabolique des acétogènes et des méthanogènes [15]; il est rapporté qu'il évoluait pendant la méthanogène de l'acétate [152]. L'oxyde de carbone a été trouvé en grande quantité lors de l'inhibition toxique par les métaux lourds [116]. Selon Moletta [17] la présence d'oxyde de carbone gazeux est directement lié à la concentration en acétate, et inversement lié à la concentration en méthane [19].

**N.B**: il y a d'autres paramètres de contrôle de processus de production du biogaz durant la digestion anaérobie, mais pratiquement ne trouve pas une large application, parmi ces paramètres on a l'hydrogène gazeux qui est contrôlé dans la phase gazeuse et on trouve dans la phase liquide le mesure et l'identification des différent types et communautés bactériennes existantes dans la phase liquide et qui peut influencer le processus de digestion anaérobie.

#### I.3.7. Conditions physico-chimiques nécessaires à la digestion anaérobie

La digestion anaérobie ne peut être réalisée que sous certaines conditions :

- absence d'oxygène, de nitrates ou de sulfates [4]
- pH proche de la neutralité : optimum 6,8 7,5 [17]
- concentration en acide gras volatils (AGV) inférieures à 2-3 g/l [8]
- une pression partielle en hydrogène très faible : 10 20 Pa au maximum [14]
- un potentiel d'oxydoréduction inférieur à -300 mV [10]
- absence d'éléments inhibiteurs : agent chlorés, antibiotiques,...
- une température stable optimale pour les micro-organismes épurateurs [13]

#### I.3.8. Avantages et inconvénients de la digestion anaérobie

# Les avantages de la digestion anaérobie sont :

- Une réduction de la matière sèche des boues de l'ordre de 50% [123]
- Une production d'un Biogaz valorisable sous forme d'énergie (chauffage, cogénération d'électricité)
- Une réduction du nombre de micro-organismes pathogènes [63]
- Un intérêt agronomique, lié à une concentration importante en azote ammoniacal (NH<sub>4</sub><sup>+</sup> et en phosphates (PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>) due à la lyse de la matière organique [47]

- Une demande en énergie plus faible que les procédés aérobies et pas d'apport en oxygène
- la possibilité de traiter des charges organiques élevées : de 2 à plus de 80 kg de DCO par mètre cube de réacteur et par jour avec des taux d'épuration de 80 à 98%

### Cependant, elle comporte aussi quelques inconvénients :

- Une forte sensibilité aux variations de charges et aux composés toxiques [68], [51];
- Une dégradation plus lente que pour les procédés aérobies [13];
- Des coûts d'investissement importants ;
- Du fait de la faible vitesse de croissance bactérienne, la cinétique d'épuration est lente et les périodes de démarrage des réacteurs relativement longues;
- les populations microbiennes sont sensibles aux perturbations, en particulier à l'oxygène et aux métaux lourds [11] où encore aux surcharges organiques et le procédé se révèle souvent instable;
- le traitement par digestion anaérobie est souvent insuffisant pour rejeter directement les effluents dans le milieu naturel : un post-traitement aérobie de finition est nécessaire pour achever l'élimination du carbone et éventuellement de l'azote et du phosphore.

# CHAPITRE II

# MATERIELS ET METHODES

# **CHAPITRE II**

#### **MATERIELS ET METHODES**

#### II.1. Origine et caractérisation du substrat

Dans cette étude expérimentale, deux types de substrat d'alimentation des digesteurs ont été utilisés et sont les suivants:

- Le premier se compose des boues de traitement des eaux, provenant de la même station où a été réalisée ce travail (station de traitement des eaux et des déchets organiques, ville de Treviso, Nord Italie).
- Le deuxième type c'est le déchet organique municipal, provenant de la même ville de Treviso.

Le travail a été entamé par une caractérisation des substrats, comme suit :

- Boues seules à 37°C, cas mésophile dans un digesteur de 500 l;
- Boues seules à 55°C, cas thermophile dans un digesteur de 500 l;
- Mélange de boues et de déchets organiques à 37°C, cas mésophile dans un digesteur de 2000 m³ (industriel);
- Boues et déchets organiques avant leur mélange dans un digesteur de 500 l.

Les valeurs moyennes des principaux paramètres caractérisant ces différents types de substrats sont montrées dans les tableaux II.1, II.2, II.3 et II.4. D'après ces derniers, les valeurs des paramètres concernant les boues semblent normales en comparaison avec les boues secondaires issues de stations d'épuration [124], avec une concentration des solides entre 2.5 et 4%, un rapport de SVT/ST de 65% et une valeur de la DCO comprise entre 610 et 744 mg DCO/l.

Tableau II.1 : Caractéristiques du substrat d'alimentation (boues seules à 37°C)

Paramètres	moyenne	minimum	maximum	Dev.	Nombre
				STD	Echant.
pН	7.06	6.95	7.23	0.08	15
$NH_4^+$ (mg N/l)	3.33	2.00	5.00	1	6
TKN (mg N/l)	44.79	38.62	54.57	6.50	7
DCO (mg DCO/l)	609.22	517.74	715.89	63.52	9
Ptot (mg P/g ST)	772.83	658.51	936.06	95.15	6
ST (g/l)	38.89	34.82	42.12	2.28	12
SVT (g/l)	25.31	20.24	30.51	2.66	12
SVT (%ST)	65.11	58.13	77.34	6.18	12
AGV (mg DCO/l)	5.86	4.193	7.5975	1.26	12
TA pH=6(mgCaCO <sub>3</sub> /l)	-	-	-	-	-
TA pH= $4(mgCaCO_3/l)$	-	_	-	-	-
Débit d'entrée (m³/j)	0.0225	0.0225	0.0225	0	12

**Tableau II.2**: Caractéristiques du substrat d'alimentation (boues seules à 55°C)

Paramètres	moyenne	minimum	maximum	Dev.	Nombre
				STD	Echant.
рН	6.97	6.88	7.07	0.06	19
$NH_4^+$ (mg N/l)	500	500	500	0	2
TKN (mg N/l)	40.00	6.64	47.46	13.56	9
DCO (mg DCO/l)	744.79	702.14	837.62	42.46	9
Ptot (mg P/g ST)	709.32	465.91	804.48	95.21	10
ST (g/l)	40.04	25.67	44.17	4.26	16
SVT (g/l)	24.13	14.97	27.20	2.84	16
SVT (%ST)	60.27	54.05	68.00	3.22	16
AGV (mg DCO/l)	5.785	4.193	7.598	1.18	14
TA pH=6(mgCaCO <sub>3</sub> /l)	175.33	136.64	201	20.86	19
TA pH=4(mgCaCO <sub>3</sub> /l)	302.89	241.2	370.88	38.14	19
Débit d'entrée (m³/j)	0.0225	0.0225	0.0225	0	19

**Tableau II.3**: Caractéristiques du substrat d'alimentation (boues + déchets solides à 37°C)

	1 -			D N	
Paramètres	moyenne	minimum	maximum	Dev.	Nombre
				STD	Echant.
рН	6.517	5.93	6.93	0.28	48
$NH_4^+$ (mg N/l)	17.96	8	46.5	10	38
TKN (mg N/l)	47.88	40	52.55	3.54	23
DCO (mg DCO/l)	691.92	591.13	822.09	69.39	27
Ptot (mg P/g ST)	24.00	669.20	1182.99	172.40	23
ST (g/l)	39.09	28.98	48.08	3.28	47
SVT (g/l)	25.82	23.21	29.5	1.43	47
SVT (%ST)	64.96	57.14	69.99	2.57	47
AGV (mg DCO/l)	225.808	22.583	1358.751	364.70	47
TA pH=6(mgCaCO <sub>3</sub> /l)	201.56	39.04	400	92.35	49
TA pH=4(mgCaCO <sub>3</sub> /l)	590.50	380	1268.8	201.43	48
Débit d'entrée (m³/j)	81.41	48	135	21.14	47

**Tableau II.4**: Caractéristiques du substrat d'alimentation (boues + déchets solides à 55°C)

Paramètres	moyenne	minimum	maximum	Dev.	Nombre
1 at affect es	moyenne	iiiiiiiiiiiiiiiiiiiiiiiiiiiiiiiiiiiiiii	illaxilliulli	STD	Echant.
**	5.26	6.50	<b>7</b> .00		
pН	7.26	6.70	7.90	0.34	36
$NH_4^+$ (mg N/l)	3.88	1	13	4	24
TKN déchet (mg N/l)	33.32	21.87	53.52	8.30	13
DCO déchet (mg DCO/l)	996.20	829.73	1124.42	78.26	16
Ptot déchet (mg P/g ST)	831.07	183.3454	1540.896	411.99	11
TKN boue (mg N/l)	43.07	31.18	49.86	8.23	6
DCO boue (mg DCO/l)	670.72	596.78	747.97	44.49	16
Ptot boue (mg P/g ST)	603.43	241.71	770.5522	149.73	10
TS déchet (g/l)	160.17	71.97	269.92	56.42	38
SVT déchet (g/l)	141.57	61.49	245.52	51.07	38
SVT déchet (%ST)	89.43	73.73	94.71	4.28	38
ST boue (g/l)	35.61	26.65	47.51	4.67	36
SVT boue (g/l)	23.15	17.18	31.11	3.05	36
SVT boue (%ST)	64.85	58.34	80.95	4.35	36
AGV (mg DCO/l)	-	-	-	-	-
TA pH=6(mgCaCO <sub>3</sub> /l)	-	-	-	-	-
TA pH=4(mgCaCO <sub>3</sub> /l)	-	-	-	-	-
Débit déchet (m³/j)	0.00322	0.00232	0.00360	0.00	43
Débit boues (m³/j)	0.0193	0.0193	0.0193	0.00	43

Il faut noter que pour toutes les expérimentations citées ci-dessus à l'exception de la codigestion opérée à l'échelle industrielle, le temps de rétention hydraulique est de l'ordre de 20 jours. Aussi chaque cas considéré expérimentalement est simulé par le biais du logiciel ADM1.

#### II.2. Description du digesteur pilote utilisé

Figure II.1, présente un schéma global du digesteur pilote. Son volume est de 500 litres avec 50 litres de vide. Il est considéré comme un réacteur totalement agité en continue, et est construit en acier inox AISI 304, muni d'une double jaquette pour la circulation du liquide caloporteur. Il est équipé d'un agitateur mécanique et d'un dispositif de chauffage de l'eau autour du digesteur. Le contrôle de la température est réalisé avec deux systèmes, un dans le réacteur et l'autre dans le circuit de l'eau de chauffage. Le premier utilise une sonde de température (PT100) pour un contrôle automatique lié à un afficheur numérique de la température indiquée. Le deuxième utilise un thermostat dans le bac de réchauffement, qui sert au contrôle de la température du liquide réchauffeur, dans le but d'éviter la surchauffe de ce dernier. Le chauffage de l'eau est assuré par une résistance



Figure II.1 : Digesteur anaérobie pilote (500 litres)

interne. Les caractéristiques du circuit de chauffage ainsi que de l'agitateur utilisé dans le montage sont indiquées dans le tableau II.5 suivant :

**Tableau II.5** : Caractéristiques de l'agitateur et du circuit de chauffage dans le digesteur pilote

MIXEUR		
Paramètres	Unité de mesure	valeur
Potentiel installé	kW	1.5
Vitesse (en tête (rotor))	rpm	1400
Vitesse (à la tige inférieure)	rpm	30.0
Tension utilisée	V	380
Fréquence	Hz	50
POMPE DE CIRCULATION	DE L'EAU	
Vitesse	N°	3
Débit	1/min	5-15
Potentiel installé	kW	0.045-0.094
Tension utilisée	V	380
Fréquence	Hz	50
BAC D'EAU		
Volume du bac	Litre	10
Potentiel installé	kW	2.0
Tension utilisée	V	220
Fréquence	Hz	50
Sonde de température		PT100

La pression dans le digesteur est contrôlée à l'aide d'un système hydraulique (déplacement d'un liquide) avec une valeur maximale de pression admise dans le digesteur comprise entre 10 et 15cm.

Avant de quantifier le biogaz produit dans le digesteur, il doit passer premièrement par une désulfuration, utilisant une solution de CuSO<sub>4</sub> qui sert à éliminer des produits sulfurés pouvant endommager l'appareil de mesure. Finalement le biogaz produit doit traverser un compteur hydraulique (Ritter) pour la détermination de son volume.

Durant le déroulement de l'expérience, la composition du biogaz est obtenue en utilisant un analyseur de gaz portable (Geotechnical Instrument, MOD. GA2000) avec une détection par infrarouge. Il donne directement le pourcentage du méthane et du dioxyde de carbone. L'instrument est doté d'un détecteur pour la mesure de la concentration du sulfure d'hydrogène H<sub>2</sub>S dans le biogaz produit, avec un intervalle de détection de 1 à 5000 ppm. Dans le cas de la digestion des boues seules en phase mésophile et thermophile, l'alimentation du digesteur se fait chaque 24 heures, avec un volume constant de boues de l'ordre de 22.5 litres pour maintenir un temps de rétention hydraulique de 20 jours durant toute la période de l'expérience. L'alimentation du digesteur en substrat est assurée par une pompe hydraulique.

Dans l'autre cas de la co-digestion du mélange de boues et de déchets solides, le substrat doit être préalablement traité. La fraction des déchets organiques subissent, à priori, un triage pour l'élimination de la fraction inerte (plastique, tissu, métaux,...etc) et donc augmenter la fraction organique contenue dans les déchets, suivi d'un traitement mécanique pour réduire la granulométrie (la taille des particules organiques). Dans ce cas l'alimentation du digesteur se fait de manière journalière par un mélange réalisé préalablement avec une fraction de l'ordre de 3,4 kg des déchets traités avec 19,1 litres de boues, ce qui donne un volume du mélange de 22,5 litres (approximativement les déchets ont une masse volumique 1g/cm³) pour maintenir un temps de rétention hydraulique de 20 jours durant toute la phase expérimentale.

Pendant la phase d'expérience et journalièrement, l'activité de la fermentation est suivie par la réalisation d'une série analyses sur le substrat à l'entrée et sur l'effluent (phases liquide et gazeuse) avant la phase d'alimentation.

Des paramètres de flux tels que le pH, les solides totaux (ST), les solides volatils totaux (SVT), la demande chimique en oxygène (DCO), l'alcalinité à pH=6 et à pH=4, les acides gras volatils (AGV), l'azote totale (TKN) ainsi que l'ammoniaque et le phosphore total, du substrat à l'entrée ainsi que celui à la sortie ont été mesurés.

Tous les paramètres ont été déterminés par les méthodes standards utilisées dans le traitement des eaux (*Standard Methods for Water and Wastewater Analysis* (1998)). Durant le déroulement des processus de digestion et de co-digestion dans les quatre cas cités, les paramètres cités ci-dessus ont été mesurés soit journalièrement ou deux à trois fois par semaine. Le tableau II.6 suivant montre le type de paramètres mesurés, la nature du substrat ainsi que la fréquence d'analyse.

**Tableau II.6** : Résumé des paramètres mesurés et de la fréquence d'analyse

Paramètres	Déchets solides	Boues	Sortie
$NH_4^+$ (mg N/l)		journalièrement	journalièrement
pН		journalièrement	journalièrement
TA @ (pH=6)		journalièrement	journalièrement
TA @ (pH=4)		journalièrement	journalièrement
AGV		journalièrement	journalièrement
ST	journalièrement	journalièrement	journalièrement
SVT	journalièrement	journalièrement	journalièrement
DCO	2-3 fois par semaine	2-3 fois par semaine	2-3 fois par semaine
TKN	2-3 fois par semaine	2-3 fois par semaine	2-3 fois par semaine
Ptot	2-3 fois par semaine	2-3 fois par semaine	2-3 fois par semaine

Les paramètres de stabilité tels que le pH, l'alcalinité et la concentration des acides gras volatils sont les premiers indicateurs de l'état du processus. Le maintien d'un pH autour de 7-7.5 a une importance fondamentale pour le processus de la digestion anaérobie. En fait la valeur du pH détermine l'équilibre chimique des espèces ioniques en solution.

# II.2.1. Etude de la digestion anaérobie des boues aux températures de 37°C et 55°C

Les deux digesteurs utilisés pour les cas mésophilique (37°C) et thermophilique (55°C) sont alimentés en substrat de boues journalièrement avec un volume de 22.5 litres, fonctionnant avec un même temps de rétention hydraulique de (HRT) de l'ordre de 20 jours, avec une charge organique moyenne à l'entrée (OLR) de l'ordre de 1.27 et 1.21 kg TVS/m³ jour, respectivement. Durant le déroulement du processus expérimental, des analyses ont été réalisées sur les phases liquide et gazeuse, afin d'identifier les valeurs des principaux paramètres contrôlant le processus de digestion anaérobie et donc le suivi de la stabilité du système de traitement. Les résultats sont montrés dans les tableaux III.7 et III.8 pour le cas mésophilique et III.9 et III.10 pour le cas thermophilique où sont montrées les valeurs numériques des différents paramètres mesurés où calculés.

**Tableau II.7**: Caractéristiques de l'effluent à la sortie (boue seule à 37°C)

Paramètres	moyenne	minimum	maximum	Dev.	Nombre
				STD	Echant.
рН	7.29	7.20	7.40	0.05	15
$NH_4^+$ (mg N/l)	483.33	450	525	32	6
TKN (mg N/l)	36.04	32.43	37.45	2.04	5
$DCO (kg DCO/m^3)$	18.13	16.38	19.40	1.15	5
$DCOS (kg DCO/m^3)$	3.0	1.5	5.0	1.3	6
Ptot (mg P/g ST)	732.02	665.77	758.67	38.43	5
ST (g/l)	36.38	33.09	42.05	2.94	10
SVT (g/l)	20.31	19.15	21.94	0.73	10
SVT (%ST)	56.04	51.85	60.87	3.36	10
AGV (mg DCO/l)	18.18	10.23	25.44	4.89	9
TA pH=6(mgCaCO <sub>3</sub> /l)	1983.75	1880	2100	79.63	8
TA pH=4(mgCaCO <sub>3</sub> /l)	1233.75	1140	1320	56.30	8
Débit d'entrée (m³/j)	0.0225	0.0225	0.0225	0.0	25

**Tableau II.8** : Caractéristiques de la capacité de production du biogaz à la sortie (boues seules à 37°C)

Paramètres	moyenne	minimum	maximum	Dev.	Nombre
				St	Echan.
Volume biogaz (m³/j)	0.0789	0.072	0.0862	0.01	11
SGP (m <sup>3</sup> biog/kg SVT)	0.14	0.11	0.16	0.01	11
GPR (m³biogaz/m³.j)	0.18	0.16	0.19	0.01	11
% CH <sub>4</sub> (%)	60.37	59.00	61.50	0.81	7
% CO <sub>2</sub> %)	39.63	38.50	41.00	0.81	7
Volume de CH <sub>4</sub> (m <sup>3</sup> /j)	0.05	0.04	0.05	0.00	6
Volume de $CO_2$ (m <sup>3</sup> /j)	0.03	0.03	0.03	0.00	6
H <sub>2</sub> S (ppm)	170	100	200	35.48	7

D'après les tableaux ci-dessus les valeurs des paramètres mesurés indiquent la stabilité du digesteur ainsi que l'absence de phénomène d'inhibition. Tous les paramètres seront discutés en détail dans le chapitre VI des résultats et discussion

**Tableau II.9** : Caractéristiques de l'effluent à la sortie (boue seule à 55°C)

Paramètres	moyenne	minimum	maximum	Dev. STD	Nombre Echant.
рН	7.778	7.7	7.89	0.05	19
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> (mg N/l)	4	4	4	0	2
TKN (mg N/l)	33.40	28.86	37	2.43	9
DCO (kg DCO/m <sup>3</sup> )	20.26	18.31	23.34	1.86	9
DCO (kg DCO/m <sup>3</sup> )	4.28	2.0	7.0	1.95	7
Ptot (mg P/g ST)	748.38	653.63	851.61	82.07	10
ST (g/l)	31.80	25.35	35.23	2.70	16
SVT (g/l)	16.64	14.08	17.82	1.06	16
SVT (%ST)	52.54	46.67	59.26	3.67	16
AGV (mg DCO/l)	16.586	4.005	39.112	9.93	18
TA pH= $6$ (mgCaCO <sub>3</sub> /l)	2152.44	1989.9	2440	137.79	19
TA pH= $4(mgCaCO_3/l)$	3641.51	3396.9	3962.56	159.53	19
Débit d'entrée (m³/j)	0.0225	0.0225	0.0225	_	-

**Tableau II.10** : Caractéristiques de la capacité de production du biogaz à la sortie (boue seule à 55°C)

Paramètres	moyenne	minimum	maximum	Dev.	Nombre
				STD	Echant.
Volume biogaz (m³/j)	0.1772	0.111	0.236	0.03	13
SGP (m <sup>3</sup> biog/kg SVT)	0.33	0.75	0.44	0.05	11
GPR (m³biogaz/m³.j)	0.39	0.25	0.52	0.06	11
% CH <sub>4</sub> (%)	64.44	61.3	67.8	1.69	13
% CO <sub>2</sub> %)	35.56	32.2	38.7	1.69	13
Volume de CH <sub>4</sub> (m <sup>3</sup> /j)	0.1188	0.0529	0.1489	0.01	13
Volume de CO <sub>2</sub> (m <sup>3</sup> /j)	0.0651	0.0529	0.0871	0.01	13
H <sub>2</sub> S (ppm)	594	420	760	106.59	13

# II.2.2. Etude de la co-digestion anaérobie des mélanges de boues et de déchets organiques aux températures 37°C et 55°C

Cette étude de la co-digestion des boues mélangés avec des déchets organiques a été réalisée, pour le cas mésophilique, (T=37°C) dans le digesteur industriel de 2000m³ de volume. Par contre pour le cas thermophilique le digesteur pilote de volume de 450 l a été utilisé. Les paramètres opératoires de chaque digesteur sont montrés dans le tableau II.11 suivant :

Tableau II.11: Paramètres opératoires pour la co-digestion

Paramètres opératoires	Digesteur industriel	Digesteur pilote
Cas	Mésophilique (T=37°C)	Thermophilique (T=55°C)
Débit d'alimentation	82.94 m <sup>3</sup>	22.5 1
HRT (jours)	26.94	20
Charge organique (kg TVS/m <sup>3</sup>	1.01	1.80

Les résultats d'analyses sont présentés dans les tableaux II.12 et II.13 pour le digesteur industriel et II.14 et II.15 pour le digesteur pilote.

**Tableau II.12**: Caractéristiques de l'effluent à la sortie (boues + déchets solides à 37°C)

Paramètres	moyenne	minimum	maximum	Dev.	Nombre
				STD	Echant.
pН	7.409	7.2	7.73	0.14	50
$NH_4^+$ (mg N/l)	593.10	440	720	66	38
TKN (mg N/l)	41.1	35.112	44.14	2.48	21
DCO (kg DCO/m <sup>3</sup> )	19.38	16.75	21.31	1.63	25
DCO (kg DCO/m <sup>3</sup> )	3.66	1.8	6.0	1.54	5
Ptot (mg P/g ST)	28.40	686.52	1250.06	152.83	23
ST (g/l)	31.76	27.69	38.24	1.62	48
SVT (g/l)	17.97	15.38	20.83	0.99	47
SVT (%ST)	56.88	49.85	63.16	2.43	47
AGV (mg DCO/l)	12.133	2.086	30.619	7.56	41
TA pH=6(mgCaCO <sub>3</sub> /l)	2342.25	1100	2163	163.13	50
TA pH=4(mgCaCO <sub>3</sub> /l)	1469.27	2040	2982	175.17	50
Débit d'entrée (m³/j)	82.94	20	120	23.92	47

**Tableau II.13**: Caractéristiques de la capacité de production du biogaz à la sortie (Boues avec déchets solides à 37°C)

Paramètres	moyenne	minimum	maximum	Dev.	Nombre
2				STD	Echant
Volume biogaz (m³/j)	606.35	375	860	129.27	46
SGP (m <sup>3</sup> biog/kg SVT)	0.31	0.118	0.449	0.09	39
GPR (m³biogaz/m³.j)	0.296	0.183	0.419	0.06	48
% CH <sub>4</sub> (%)	65.80	60.3	68.1	1.31	49
% CO <sub>2</sub> %)	34.20	31.9	39.7	1.31	49
Volume de CH <sub>4</sub> (m <sup>3</sup> /j)	399.67	246	559.86	83.70	46
Volume de CO <sub>2</sub> (m <sup>3</sup> /j)	206.69	129	300.14	46.64	46
H <sub>2</sub> S (ppm)	622.71	321	778	125.08	43

**Tableau II.14**: Caractéristiques de l'effluent à la sortie (boues + déchets solides à 55°C)

Paramètres	moyenne	minimum	maximum	Dev.	Nombre
	•			STD	Echant.
рН	7.84	7.58	8.09	0.10	44
$NH_4^+$ (mg N/l)	1022.08	900	1140	70	24
TKN (mg N/l)	37.80	28.74	49.09	5.45	9
$DCO (kg DCO/m^3)$	22.17	18.27	24.69	1.92	16
$DCO (kg DCO/m^3)$	4,6	2	7	2.07	5
Ptot (mg P/g ST)	752.25	382.962	1080.791	181.22	12
ST (g/l)	33.06	26.35	52.28	5.01	40
SVT (g/l)	18.86	15.46	26.81	2.18	40
SVT (%ST)	57.25	49.99	64.28	3.82	40
AGV (mg DCO/l)	50.72242	7.02	110.35	26.47	36
TA pH=6(mgCaCO <sub>3</sub> /l)	2466.71	2181.48	2911	186.67	44
TA pH=4(mgCaCO <sub>3</sub> /l)	4005.52	3806.4	4356	135.07	44
Débit d'entrée (m³/j)	0.0225	0.0225	0.0225	-	-

**Tableau II.15**: Caractéristiques de la capacité de production du biogaz à la sortie (Boues avec déchets solides à 55°C)

Paramètres	moyenne	minimum	maximum	Dev.	Nombre
				STD	Echant.
Volume biogaz (m³/j)	0.431	0.153	0.728	0.16	31
SGP (m <sup>3</sup> biog/kg SVT)	0.51	0.26	1.06	0.16	29
GPR (m³biogaz/m³.j)	0.96	0.34	1.62	0.35	31
% CH <sub>4</sub> (%)	60.61707	55	65	2.22	40
% CO <sub>2</sub> %)	39.38293	35	45	2.22	40
Volume de CH <sub>4</sub> (m <sup>3</sup> /j)	0.26	0.09	0.44	0.10	31
Volume de $CO_2$ (m $^3/j$ )	0.17	0.06	0.28	0.06	31
H <sub>2</sub> S (ppm)	440	200	1044	204.91	31

Tous les résultats seront discutés en détail dans le chapitre IV des résultats et discussion

#### II.3. Méthodes d'analyses

Dans cette partie, les différentes méthodes d'analyses utilisées durant le déroulement de l'expérimental sont présentées.

#### II.3.1. Détermination de la quantité de matière et de la répartition

La détermination des différentes fractions de la matière est réalisée par pesée et séchage des échantillons, selon une méthode normalisée. L'écart de mesure est de l'ordre de 3 à 5%, pour les matières totales et en suspension. Pour déterminer la teneur en matière sèche totale (MS) ou en matière organique (MO), un volume quelconque de échantillon est introduite dans un creuset en porcelaine, préalablement nettoyé et séché, de masse connue, dans une étuve à 105°C pendant 48 heures. Durant ce séchage, les composés volatils comme les AGV sont volatilisés et donc ils ne sont pas pris en compte dans la mesure de la matière sèche totale. Le creuset est pesé après refroidissement dans un dessiccateur. La différence de masses correspond donc à la matière sèche totale contenue dans l'échantillon. La mesure est alors exprimée en g/l (concentration en matière sèche contenue dans l'échantillon). Le creuset est ensuite mis au four à 550°C pendant 24 heures. Après refroidissement, le creuset est de nouveau pesé et donc il ne reste plus que la matière minérale. La masse de la matière organique est obtenue par différence entre la masse de matière sèche et la masse de matière minérale. La matière organique est assimilée à la matière volatile à 550°C. De même la mesure est exprimée en g/l (concentration en matière sèche volatile contenue dans l'échantillon).

# II.3.2. Dosage du phosphore total

Le dosage du phosphore total comprend trois étapes : une digestion de l'échantillon en présence d'une solution préparée de l'acide nitrique et de l'acide hydrique avec un rapport de 3/1 successivement, pendant 30 à 40 minutes. Après refroidissement de l'acide sulfurique est ajouté encore une fois et est laissé pendant 3-4 minutes à une température de 270 à 280°C. Après refroidissement le produit est filtré et préparé selon le protocole décrit en annexe I pour ensuite subir une analyse spectrophotométrique, la mesure étant donnée en mg P/g MS.

# II.3.3. Dosage des acides gras volatils (AGV)

La nature et la concentration des acides gras volatils (AGV) sont déterminées à l'aide d'un chromatographe GC5160 (Carlo Erba Instruments) muni d'un détecteur à ionisation de flamme (FID). La colonne utilisée est une colonne de type NUKOL (TM), remplie avec les granules solide poreux (dans ce cas c'est la silice). La colonne a une

longueur de 15 m et un diamètre de 0.53 cm. La température de l'injecteur est de 250°C et celle du détecteur de 275°C. La montée en température du four est programmée de 80°C à 200°C (température initiale : 80°C, palier I : 165°C pour deux minutes, palier II : 180°C pour deux minutes, palier III : 200°C pour quatre minutes). Le gaz vecteur est un mélange d'azote (30 kPa), d'hydrogène (70 kPa) et d'air (130 kPa). Pour L'étalonnage de l'appareil on a besoin d'une solution standard des acides gras volatils qui se compose de neuf acides : acétique, propionique, butyrique, iso-butyrique, pentanoique, iso-pentanoique, caproïque, iso-caproïque, éptanoique). Le volume d'échantillon injecté est de 1 μl. L'analyse est effectuée sur la phase soluble (surnageant de centrifugation). La mesure le la concentration des acides gras volatils et donnée par mg DCO/l.

#### II.3.4. Détermination de l'alcalinité

L'alcalinité partielle (AP) et l'alcalinité totale (AT) sont mesurées manuellement par ajout d'une solution titrée acide en présence d'un pH-mètre. Le pH d'un l'échantillon de volume Ve est relevé. Le volume V<sub>1</sub> correspond au volume d'acide (de l'acide chlorhydrique à 0,1 mol/l) nécessaire pour atteindre une valeur de pH = 6. On ajoute ensuite un volume supplémentaire d'acide V<sub>2</sub> jusqu'à atteindre une valeur pH = 4. L'AP et l'AT sont calculés à partir de ces mesures. Les résultats sont exprimés en mgCaCO<sub>3</sub>/l, concernant le protocole expérimental.

# II.3.5. Analyse du biogaz : volume et composition

#### a) Mesure du volume de biogaz

Durant le déroulement du processus de digestion anaérobie le volume du biogaz produit est mesuré par un compteur à gaz à base hydraulique de type Ritter AB5 S.I.M BRUNT, il est caractérisé par une pression maximale (Pmax=0.1 bar), une détection du débit de gaz entre 0.005 m³/h et 1.2 m³/h. le compteur est lié directement à la partie supérieure du digesteur pilote, la lecture du volume de biogaz produit sur le compteur se fait chaque 24 heures. Le résultat obtenu est exprimé en litre par jour de biogaz produit.

#### b) Mesure de la composition du biogaz

La composition du biogaz produit est déterminée par un appareil portable de type (Geotechnical Instrument, MOD. GA2000) avec une détection par infrarouge. Après branchement de l'appareil en tête du digesteur et après ouverture du robinet de biogaz produit, ce dernier va passé premièrement par un filtre membranaire et en suite par l'appareil, et donc ce dernier affiche directement sur écran le pourcentage de chaque gaz

composant le biogaz (CH<sub>4</sub> et CO<sub>2</sub>), la lecture est prise après stabilisation du résultat affiché. L'instrument est doté aussi par un détecteur concernant la mesure de la concentration du l'acide sulfurique (H<sub>2</sub>S) dans le biogaz produit, l'intervalle de détection de ce dernier ce situ entre 1 et 5000 ppm.

#### II.3.6. Dosage de la quantité de l'azote total (TKN) et de l'azote ammoniacal

L'azote total Kjeldahl prend en compte deux formes d'azote : l'azote organique total et l'azote ammoniacal. Cette analyse ne prend pas en compte les nitrites et les nitrates. Cependant, une mesure réalisée par DAONIX montre des concentrations négligeables en nitrites et en nitrates.

# a) Dosage de l'azote total

Le dosage de l'azote total est déterminé selon une méthode standard. Ce dernier comprend trois étapes : une minéralisation de l'azote organique en azote ammoniacal, une distillation et une préparation du distillat récupéré pour mesure par spectrophotomètre. La phase de minéralisation est réalisée en milieu acide (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), avec ajout de catalyseur de minéralisation (sulfate de potassium). L'échantillon est mis à chauffer pendant 30 minutes à 150°C, 30 minutes à 220°C, 30 minutes à 280°C et finalement deux heures à 370°C, toute cette opération est réalisée dans un appareil de digestion (Büchi : Digest System K-437). Après refroidissement, l'acide est neutralisé par l'ajout de la soude (compris dans l'appareille de distillation). L'échantillon est ensuite distillé dans un Büchi 314 (Büchi). Le distillat, piégé dans de l'acide borique saturé, est ensuite, utilisé selon le protocole pour subir une analyse spectrophotométrique de type Spekol 1100 (Analytik Jena). La mesure obtenue est exprimée en g N/g ST.

# b) Dosage de l'azote ammoniacal

La concentration en ions NH4<sup>+</sup> est déterminée par distillation dans un appareil Büchi 314 d'un échantillon mélangé à un volume de tampon (KH2PO4 et K2HPO4). Le distillat est ensuite analysé par spectrophotomètre de la même façon que pour la détermination de la concentration en azote total. La mesure est exprimée en g N-NH4<sup>+</sup>/litres. Il est ensuite possible de déterminer la concentration en ions ammonium (g NH4<sup>+</sup>/l) grâce au rapport de masse molaire.

# II.3.7. Détermination de la demande chimique en oxygène (DCO soluble et Total)a) Détermination De la DCO total

Les mesures de demande chimique en oxygène (DCO) sont réalisées sur les boues totales et sur les déchets solides, selon une méthode normalisée.

La matière organique contenue dans l'échantillon est oxydée, en milieu acide (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), en présence d'un catalyseur (Ag<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) et de HgSO<sub>4</sub> pour éviter l'interférence des chlorures, par le bichromate de potassium (K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>), introduit en excès. Après deux heures de chauffe à 150°C, après la digestion et le refroidissement, la DCO est déterminée par dosage en retour : l'excès de bichromate de potassium est déterminé à l'aide d'une solution de ferammoniumsulfate (sel de Mohr à 0.25 N) (Fe(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>) 6H<sub>2</sub>O 0.25 N, ferreux et d'ammonium (sel Mohr à 0,25 N) par dosage colorimétrique, avec la ferroïne comme indicateur coloré. La mesure de la DCO est donnée par mg COD/gTS. L'erreur sur la mesure est de l'ordre de 10 à 15%. A cause des erreurs de mesure, notamment lors des prélèvements des boues et des déchets (problème d'homogénéité). De plus, l'erreur de la mesure de DCO elle-même est peu précise.

#### b) Détermination du DCO soluble

La détermination de la demande chimique en oxygène soluble (DCOS) suit les mêmes étapes que celles de la demande chimique en oxygène total, juste après centrifugation et filtration (diamètre = 0,45 micromètre) de l'échantillon en phase liquide.

# CHAPITRE III

DESCRIPTION DU
LOGICIEL ADM1
UTILISE POUR LA
SIMULATION DE LA
DIGESTION
ANAEROBIE

#### **CHAPITRE III**

# DESCRIPTION DU LOGICIEL ADM1 UTILISE POUR LA SIMULATION DE LA DIGESTION ANAEROBIE

#### III.1. Modèles de Bioréacteurs anaérobies

En raison de l'importance de la digestion anaérobie comme processus de traitement, différents modèles dynamiques on été développés [12]. Ces derniers sont plus ou moins complexes selon le nombre de processus biochimiques et physico-chimiques mis en jeu. Leur but est de décrire la croissance des bactéries en fonction du substrat ainsi que son inhibition par ce dernier, tout en explicitant l'influence des conditions de température et de pH.

Parmi ces modèles on a le modèle AM2 (Anaerobic model N°2) a été développé conjointement par les chercheurs des INRA de Narbonne et de Sophia-Antipolis en 2001 [127]. Il est basé sur des résultats expérimentaux obtenus sur le réacteur à lit fixe implanté à l'INRA de Narbonne. Ce modèle prend en charge deux étapes : l'acidogénèse et la méthanogénèse correspondants aux populations des bactéries acido-acetogènes et méthanogènes, respectivement. Par la suite un autre modèle plus récent et plus raffiné, ADM1, a été développé par un groupe de chercheurs de l'association internationale de l'eau (IWA) [19]. La caractéristique principale de ce modèle est la considération des étapes principales du procédé de la digestion qui sont, la désintégration de substrat (étape non biologique), l'hydrolyse, l'acidogénèse, l'acétogénèse et finalement la méthanogénèse correspondants aux sept différents groupes de bactéries.

Depuis son développement en 2002 et jusqu'à maintenant, l'ADM1 a été utilisé sur différents substrats où un grand nombre de travaux de recherches peuvent être trouvés dans la littérature. A titre d'exemples, peuvent être cités : [128], [129], [130], [131], Par conséquent, les grandes possibilités d'ADM1 dans la modélisation des différents types des substrats ainsi que la performances des calculs ont été le facteur motivant l'utilisation du

modèle ADM1 dans le présent travail. Les résultats de cette application seront présentés dans le chapitre IV.

#### III.2. Le modèle ADM1

#### III.2.1. Introduction

Actuellement, les étapes de base du processus de la digestion anaérobie sont bien établies, comme déjà discuté dans le chapitre précédent. C'est un processus assez complexe, lui-même basé sur deux différents types de processus : biochimiques et physico-chimiques (suivre les lignes verticales et horizontales de la figure III.1, respectivement), afin de simuler les réacteurs anaérobies.

Par le biais des processus biochimiques, les composés complexes sont convertis en CH<sub>4</sub> et CO<sub>2</sub>, ainsi que de la biomasse et de la matière inerte, etc., avec plusieurs étapes et produits intermédiaires. Les processus physico-chimiques décrivent principalement les phénomènes physiques et les réactions chimiques, comme le transfert de gaz, la précipitation, les réactions acido-basiques, etc.

Cependant il faut noter qu'à travers les processus anaérobies, différentes conditions engendrent différents produits finaux. En outre le CH<sub>4</sub>, l'éthanol, les acides gras volatils (AGV), le CO<sub>2</sub> et le H<sub>2</sub> peuvent en être les produits principaux. Ce caractère étend le champ d'application des processus anaérobies.

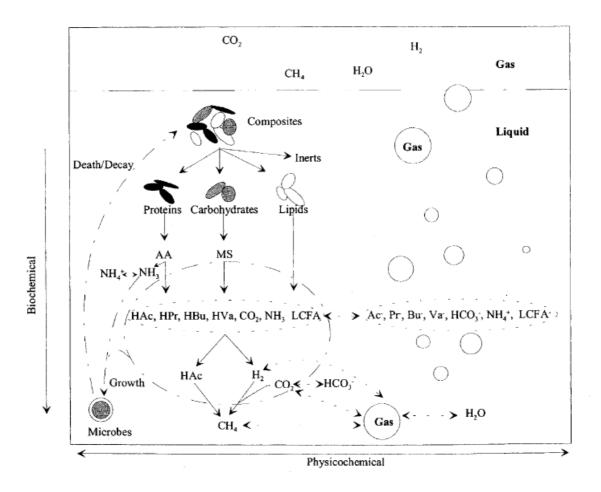


Figure III.1: Processus général de la digestion anaérobie dans ADM1 [19].

(AA (acides aminés); MS (monosaccharides); LCFA (acides gras volatils à long chaînes); SCFA (acides gras à courtes chaînes): HVa (acide valérique); HBu (acide butyrique); HPr (acide propénoïque); HAc (acide acétique); avec Va (valérate), Bu (butyrate), Pr (propionate) et Ac (acétate), les anions correspondants.)

Le modèle ADM1 est implémenté dans l'environnement du logiciel AQUASIM 2.0, qui est un programme essentiellement développé pour l'identification et la simulation des systèmes aquatiques [132]. Ce dernier est utilisé comme plateforme de programmation et d'exécution des différentes équations différentielles et algébriques décrivant les différentes étapes composant le processus de la digestion anaérobie dans un réacteur biologique, tels que la désintégration, l'hydrolyse, l'acétogène, l'acidogène et finalement la méthanogène. La figure III.2, présente les différentes étapes considérées dans le modèle ADM1 et qui décrivent le processus de la digestion anaérobie, en commençant par la phase de désintégration du substrat complexe jusqu'à la production finale du biogaz (méthane plus dioxyde de carbone).

Cependant, dans certaines applications industrielles, la composition de l'au usée n'est pas complexe. Dans ce cas le processus de dégradation de cette dernière prend principalement le chemin des carbohydrate (hydrates de carbone), comme montré sur La figure III.2. Dans

d'autres cas, le déchet est déjà acidifié et le processus démarre principalement avec l'étape d'acétogénèse.

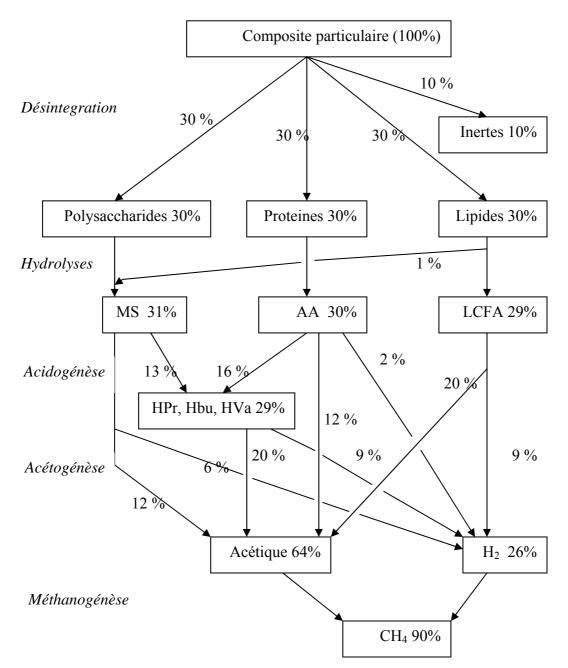


Figure III.2 : Flux de DCO pour un composé particulaire renfermant 10% inertes, 30% protéines, 30% lipides et 30% polysaccharides graisses [19].

#### III.2.2. Matrice de Peterson

La matrice de Peterson [133] est la structure la plus largement répandue et assez flexible pour élaborer les modèles chimiques et biologiques. Pour cette matrice une ligne représente un processus par contre une colonne correspond à un composant. Les taux de

réaction de processus sont montrés au côté droit de la matrice et les coefficients entre les processus et les composants sont répartis à l'intérieur de la matrice.

**Tableau IV.1 :** Exemple sur la matrice de Peterson

Composé i	1	2	3	4	Taux de processus
j Processus	A	В	C	D	$\rho_{\rm j}$
1	1		-1		Kh.C.D
2	-1		1-Y1	Y1	Ka.C.A
3		1		-1	Km.D.A
4	1			-1	Ks.B.D

La vitesse est donnée par l'expression suivante :  $r_i = \sum_i v_{ij} \rho_j$ 

Donc les vitesses r<sub>1</sub>et r<sub>2</sub> liées aux processus 1 et 2 sont :

$$r_1 = Kh.C.D-Ka.C.A+Ks.B.D$$

$$r_2 = Km.D.A$$

De même pour r<sub>3</sub> et r<sub>4</sub>.

Notons que le modèle de boues activées (ASM) développé par un groupe de chercheurs de l'association internationale de l'eau (*IWA Task Group on Mathematical Modelling for Design and Operation of Biological Wastewater Treatment*) a été formulé en utilisant la matrice de Peterson [134]. Similairement, ADM1 est également élaboré sur la base de cette matrice de Peterson. Les matrices des processus biochimiques ainsi que la matrice des processus physico-chimiques, sont données dans l'annexe II. De plus les abréviations des différents composés utilisés dans l'application du modèle ADM1 sont présentées dans le tableau III.1 suivant.

Tableau III.2 : Composés et unités dans ADM1

Composé	Description	Unité
$S_{su}$	monosaccharide	kgDCO.m <sup>-3</sup>
$S_{aa}$	Acide aminé	kgDCO.m <sup>-3</sup>
$S_{fa}$	Acide gras	kgDCO.m <sup>-3</sup>
$S_{va}$	Valarate total	kgDCO.m <sup>-3</sup>
$S_{bu}$	Butyrique total	kgDCO.m <sup>-3</sup>

Spro	Propionate total	kgDCO.m <sup>-3</sup>
-	-	
Sac	Acétate total	kgDCO.m <sup>-3</sup>
$S_{h2}$	Gaz d'hydrogène	kgDCO.m <sup>-3</sup>
S <sub>ch4</sub>	Gaz du méthane	kgDCO.m <sup>-3</sup>
$S_{IC}$	Carbone Inorganique	kgDCO.m <sup>-3</sup>
$S_{IN}$	Azote inorganique	kgDCO.m <sup>-3</sup>
$S_{I}$	Inertes soluble	kgDCO.m <sup>-3</sup>
$X_{c}$	Composite	kgDCO.m <sup>-3</sup>
$X_{ch}$	Carbohydrate	kgDCO.m <sup>-3</sup>
$X_{prot}$	Protéine particulaire	kgDCO.m <sup>-3</sup>
X <sub>li</sub>	Lipide particulaire	kgDCO.m <sup>-3</sup>
$X_{su}$	Sucre particulaire	kgDCO.m <sup>-3</sup>
X <sub>aa</sub>	Acide aminé particulaire	kgDCO.m <sup>-3</sup>
$X_{fa}$	Acide gras particulaire	kgDCO.m <sup>-3</sup>
$X_{c4}$	Valarete et propionate dégradé	kgDCO.m <sup>-3</sup>
$X_{pro}$	Acide propénoïque particulaire	kgDCO.m <sup>-3</sup>
X <sub>ac</sub>	Acides acétiques particuliers	kgDCO.m <sup>-3</sup>
$X_{h2}$	Hydrogène particulaire	kgDCO.m <sup>-3</sup>
$X_{I}$	Inertes particulaire	kgDCO.m <sup>-3</sup>

#### III.3. Implémentation des processus biochimiques

# III.3.1. La désintégration et l'hydrolyse

Comme discuté auparavant, cinq étapes composant le processus de la digestion anaérobie sont identifiées. Les deux premières étapes sont la désintégration et l'hydrolyse. Ces processus se produisent sous l'action des enzymes extracellulaires supplémentaires dans la phase liquide. Actuellement, dans la plupart des travaux rapportés dans la littérature, ces deux étapes ne sont pas séparées comme discuté précédemment [15], mais sont réunies et étudiées en une seule étape sous le terme hydrolyse. Du point de vue mathématique, les processus à deux étapes permettent au modèle d'être facilement ajusté et calé aux différents cas étudiés.

Généralement il est admis que l'hydrolyse (ou la désintégration) est l'étape de taux limitant pour le processus de la digestion anaérobie, si les substrats sont sous la forme particulaires [135]. Plusieurs modèles mathématiques qui assimilent la phase d'hydrolyse à celle de la désintégration peuvent être utilisés. Vavilin [27] a comparé les quatre types de cinétique d'hydrolyse : le modèle de premier ordre et biphasé [27], type de Monod [136], et le modèle de Contois [137] avec des substrats différents (déchets de porcs, boue d'épuration, cellulose). Les différentes cinétiques ont donné les mêmes résultats de simulation. Étant assez simple et largement appliquée, la cinétique de premier ordre est adoptée dans le modèle ADM1 et est exprimée comme suit :

 $\rho_i = k_i X_i$ 

(III.1)

Avec :  $\rho_i$ : taux de consommation du substrat i, g COD/(m<sup>3</sup>·jour)

 $k_i$ : paramètre cinétique du composé particulière i,  $j^{-1}$ 

X<sub>i</sub>: composé particulier i, kg DCO/m<sup>3</sup>

Le paramètre  $k_{des}$  est utilisé pour la désintégration, par contre les paramètres  $k_{hyd\_ch}$ ,  $k_{hyd\_pr}$  et  $k_{hyd\_li}$  sont utilisées pour l'hydrolyse des carbohydrates (ch), des protéines (pr) et les lipides (li), respectivement. Les valeurs  $k_i$  peuvent être trouvées dans l'annexe B.

### III.3.2. Consommation du substrat

Après l'hydrolyse, viennent trois autres étapes, l'acidogénèse, l'acétogénèse et la méthanogénèse. Elles sont destinées à décrire l'utilisation des substrats par les microorganismes. Sept espèces sont impliquées dans les trois étapes, à savoir les espèces utilisées dans la dégradation des sucres, des acides aminés, des AGLC, de valérate et de butyrate, de propionate, d'acétate ainsi que d'hydrogène. Particulièrement le valérate et le butyrate sont utilisés par les mêmes espèces dans ADM1.

#### a). Cinétique

La cinétique dans le modèle ADM1 utilise le modèle cinétique de Michaelis-Menten (équation III.2) pour la description du taux de consommation du substrat [138]. La flexibilité d'inclure différentes formes cinétiques (par exemple le terme d'inhibition) est l'une des raisons pour laquelle ce modèle cinétique de Michaelis-menten été utilisé dans ADM1 [19].

$$\rho_{j} = K_{m,j} \frac{S_{i}}{K_{S,j} + S_{i}} X_{i} \cdot I_{i,j}$$
(III.2)

Avec.  $\rho_j$ : taux de réaction du processus j, kg DCO/(m<sup>3</sup>·j)

 $k_{\text{m,j}}$  : taux spécifique maximale de consommation du processus  $j,j^{\text{-}1}$ 

K<sub>S,i</sub>: concentration de demi saturation du processus j, kg DCO/m<sup>3</sup>

 $S_i$  = composant soluble utilisé (c.-à-d. substrat) i, kg DCO/m<sup>3</sup>

 $X_i$  = composant particulaire (c.-à-d. biomasse) i, kg DCO/m<sup>3</sup>

 $I_{i j}$  = fonction d'inhibition de l'inhibiteur i au processus j, kg DCO/m<sup>3</sup>

# b). Équilibre de carbone et d'azote

Dans le modèle ADM1, l'équilibre de carbone est considéré pour toutes les réactions biologiques pour empêcher des pertes dues aux différences dans les paramètres

de fractions du modèle. Ceci est réalisé en définissant la teneur en carbone  $C_i$  dans tous les composants du modèle afin de satisfaire le bilan massique de carbone pour chaque réaction par le biais du carbone inorganique,  $S_{IC}$ . En conséquence, la stoechiométrie de  $S_{IC}$  est définie par l'équation (III.3) pour toutes les réactions.

$$\forall: j = 1 - 19 \quad \nu_{10,j} = - \sum_{i=1-9,11-24} \!\! C_i \nu_{i,j}$$

(III.3)

Avec,  $\gamma$  IC,j = coefficient de processus j pour le carbone inorganique dans la matrice de Peterson

C<sub>i</sub> = teneur en carbone du composant i, kmole C/g DCO

 $v_{i,j}$  = coefficient de processus j pour le composant i

L'équation (III.3) est utilisée directement dans la colonne 10 de la matrice du modèle, comme montré par le tableau III.2. De même, en définissant la teneur en azote N<sub>i</sub> de tous les composants du modèle, l'équation (III.3) est appliquée pour réaliser l'équilibre de l'azote et la colonne 11 de la matrice.

$$\forall$$
:  $j = 1 - 19$   $v_{11,j} = -\sum_{i=1-10,12-24} N_i v_{i,j}$ 

(III.3)

La stoechiométrie particulaires ne sera pas affectée, (voir annexe B).

Les bilans massiques de carbone et d'azote sont importants pour modéliser le système. Le carbone et l'azote inorganiques influencent la cinétique du modèle à travers les termes de pH et d'inhibition. Le carbone inorganique est source de la concentration en bicarbonate et du pouvoir tampon du processus dans la plage de pH optimal. Le terme d'inhibition de pH est relié à toutes les réactions de prises. L'azote inorganique est source de la concentration en ammonium. Ce dernier est source d'alcalinité qui résiste à une baisse de pH. L'ammoniaque est un 'autre composant de l'azote inorganique dont la toxicité à la prise d'acétate est considérée dans le modèle.

#### c). Disparition de la biomasse

La disparition de la biomasse est l'étape indispensable des processus biochimiques. Elle est décrite comme réaction de premier ordre, d'où l'utilisation de la même formule donnée par l'équation III.1. Sept constantes  $k_{dec,i}$  représentent les taux de désintégration des sept espèces différentes.

Ainsi, les 19 processus biochimiques sont présentés et ont été implémentés dans la matrice de Peterson (voir annexe B). Du processus 1 à 4 sont la désintégration et hydrolyse, du processus 5 à 12 sont les processus de consommation de substrat et les sept derniers processus du (13 à 19) sont la disparition des sept espèces.

#### d). modèles des termes d'inhibitions

Dans le rapport du modèle ADM1 [19], les différentes relations des termes d'inhibitions sont définies pour modéliser les effets du pH, l'inhibition de l'insuffisance d'azote et l'inhibition d'hydrogène. Les implémentations d'inhibition sont énumérées dans le tableau III.2 suivant.

Tableau III.2: Implémentation des termes d'inhibition

Description	Forme d'inhibition	Pour le taux de processus	
		$ ho_{j}$	
Inhibition empirique par le pH	$I_{pH} = \exp\left\{-3\left(\frac{pH - pH_{UL}}{pH_{UL} - pH_{LL}}\right)^2\right\},$	Tous les processus de consommation de substrat $\forall j = 5-12$	
	si le $pH \prec pH_{UL}$ ; et		
	$I_{pH} = 1$ , si le $pH > pH_{UL}$		
Inhibition de la croissance due à l'insuffisance en azote inorganique	$I_{NH,\text{lim}} = \frac{1}{1 + K_{I,IN} / S_{I,IN}}$	Tous les processus de consommation de substrat $\forall j = 5-12$	
Inhibition non- compétitive par l'H <sub>2</sub>	$I_{h2} = \frac{1}{1 + S_{I,h2} / K_{I,h2}}$	Processus acidogène $\forall j = 7-10$	
Inhibition non- compétitive par l'ammoniaque	$I_{nh3} = \frac{1}{1 + S_{I,NH3} / K_{I,NH3}}$	Processus consommation d'acétate, $j = 11$	

Les facteurs d'inhibition  $I_1$ ,  $I_2$  et  $I_3$  qui sont assignés à la cinétique du modèle sont calculés en utilisant les termes d'inhibition (Tableau.III.2.) selon les équations (III.4), (III.5) et (III.6), respectivement.

$$I_{1} = I_{pH} . I_{IN,lim}$$
(III.4)
$$I_{2} = I_{pH} . I_{IN,lim} . I_{h2}$$
(III.5)
$$I_{3} = I_{pH} . I_{IN,lim} . I_{NH3}$$
(III.6)

#### III.3.3. Implémentation des processus physico-chimiques

Comme mentionné auparavant, les processus de digestion anaérobies sont sensibles aux environnements, et donc ils sont intégrés dans le modèle afin d'examiner les conditions physiques. Dans le modèle, trois processus physico-chimiques sont considérés : liquide-Liquide, gaz-liquide et solide-liquide (qui n'est pas considéré dans le modèle ADM1).

# a) les processus liquide-liquide (réactions acido-basiques)

Puisque l'inhibition de pH est incorporée dans le modèle, le comportement du pH doit être vérifié. Les processus liquide-liquide sont impliqués afin d'examiner le pH. Dans le modèle, quatre acides gras à courtes chaînes (AGCC) sont considérés: acide valérique, acide butyrique, acide propionoique et acide acétique. Trois acides inorganiques sont inclus: H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> (H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> dissocié en CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> dans deux étapes, ainsi il est considéré en tant que deux acides) et le NH<sub>4</sub><sup>+</sup>.

Le pH est calculé comme suit:

$$pH = -log(S_{H^+})$$
(III.7)

Avec,  $S_{H^+}$ : la concentration de l'ion  $H^+$  en kmole/ $m^3$ .

S<sub>u+</sub> est obtenue du bilan de charge représenté par l'équation (III.8) suivante :

$$S_{H^{+}} + S_{cat} + S_{NH_{4}^{+}} - S_{an} - S_{OH^{-}} - 2S_{CO_{3}^{2-}} - S_{HCO_{3}^{-}} - \frac{S_{ac^{-}}}{64} - \frac{S_{pro^{-}}}{112} - \frac{S_{bu^{-}}}{160} - \frac{S_{va^{-}}}{208} = 0$$
(III.8)

 $S_{cat}$ : Concentration des cations des bases fortes en kmole/m<sup>3</sup>

S<sub>an</sub>: Concentration des anions des bases fortes en kmole/m<sup>3</sup>

#### b) processus gaz-liquide

Il y a plusieurs théories concernant la modélisation du transfert de gaz de la phase liquide à la phase gazeuse. La théorie de deux films de [139] est utilisée dans le modèle ADM1, qui est également la théorie la plus largement utilisée. Aussi la loi d'Henry peut être utilisée quand la phase liquide est diluée. Basé sur ces deux théories, les taux de transfert de gaz peuvent être présentés sous forme donnée par l'équation III.9, et les valeurs des constantes de K<sub>H</sub> sont données dans l'annexe B.

$$\rho_{T,i} = K_L a \cdot (S_{liq,i} - K_{H,i} P_{gaz,i})$$
(III.9)

Avec,  $\rho_{T,i}$  c'est le taux spécifique de transfert de masse de gaz i, en Kg DCO/(m $^3$ ·j) pour le

CH<sub>4</sub> et le H<sub>2</sub> et en kmole C/(m<sup>3</sup>·j) pour le CO<sub>2</sub>

 $K_L$ a c'est le coefficient global  $K_L$  de transfert de masse lié à la surface spécifique de transfert a de,  $j^{-1}$ 

 $S_{\text{liq.i}}$  concentration du gaz i dans la phase liquide, g DCO/m³ pour le CH4 et le H2; mole

C/m<sup>3</sup> pour le CO<sub>2</sub>

P<sub>gas,i</sub> la pression partielle du gaz i dans la phase gazeuse, en bar

K<sub>H,i</sub> la constante d'Henry's du gaz i, en mole/(m<sup>3</sup>·bar)

La pression partielle de chaque gaz est calculée par l'équation des gaz parfait suivante.

$$P_{gaz,i} = S_{gaz,i}RT (III.10)$$

Avec,  $S_{\text{gaz},i}$  : est la concentration du gaz i dans la phase gazeuse, en kg DCO/m³ pour  $CH_4$  et

H<sub>2</sub>, kmole C/m<sup>3</sup> pour le CO<sub>2</sub>

R : est le constante des gaz parfait, 8,314 10<sup>-5</sup> bar m³ mole<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>

T : la température en K

Pour le calcul de la pression total du gaz on a besoin aussi de la pression partielle de la vapeur d'eau en phase gazeuse et qui est donnée par l'équation empirique III.11 suivante :

$$P_{\text{gaz,H}_2\text{O}} = 0.0313 \exp\left(5290 \left(\frac{1}{298} - \frac{1}{\text{T}}\right)\right)$$
 (III.11)

Tenant compte du coefficient de résistance de la conduite Kp, Le débit total de gaz produit sera obtenu par l'équation (III.12) suivante :

$$q_{gaz} = K_p (P_{gaz,total} - P_{atm})$$
 (III.12)

# III.3.4. Influence de la température

En ce qui concerne l'influence de la température sur les paramètres physico-chimiques, l'équation de Van't Hoff est employée pour corriger la variation des coefficients d'équilibres avec la température (voir l'équation III.13).

$$\ln \frac{K_2}{K_1} = \frac{\Delta H^0}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \Rightarrow K_2 = K_1 \cdot e^{\left( \frac{\Delta H^0}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \right)}$$
(III.13)

Avec, K<sub>2</sub> constante à la température T<sub>2</sub>

K<sub>1</sub> constante à la température T<sub>1</sub>

 $\Delta H^0$  la chaleur de la réaction à la température et à la pression standard, J/mole R constante des gaz, 8,314 J/(mole.K)

T<sub>2</sub> la température désirée en K

T<sub>1</sub> la température de référence en K

#### III.3.5. Logiciel de simulation

Actuellement, beaucoup de logiciels sont disponible pour établir l'étape de simulation. Dans ADM1 le logiciel AQUASIM 2.0 est choisi pour achever cette étape. C'est un programme pour l'analyse des données et la simulation des systèmes aquatiques. En plus de la simulation, AQUASIM fournit un outil d'estimation des paramètres.

#### III.3.6. Elaboration du modèle par le logiciel

Dans ADM1, le digesteur anaérobie est considéré comme un réacteur complètement agité en un seul étage (CSTR), ainsi le modèle utilisé est basé sur ce type de réacteur figure III.3.

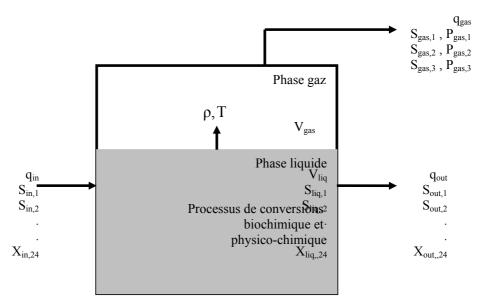


Figure III.3 : Diagramme schématique d'un digesteur typique à un seul bac ([19] a) Equations dans la phase liquide

Selon l'équation du bilan de matière, l'état de chaque composant dans la phase liquide peut être exprimé par l'équation III.14 suivante.

$$\frac{dS_{liq,i}}{dt} = \frac{Q}{V} \left( S_{i,in} - S_{i,out} \right) + \sum_{j=1-19} \rho_j V_{i,j}$$
(III.14)

 $\rho_j$  est le taux de réaction du processus j qui peut être trouvé dans la matrice (voir annexe B).

# b) Equation en phase gazeuse

L'expression mathématique pour les différents gaz en phase gazeuse est donnée comme suit :

$$\frac{dS_{gaz,i}}{dt} = \frac{q_{gaz,i}S_{gaz,i}}{V_{gaz}} + \rho_{T,i}\frac{V_{liq}}{V_{gaz}}$$
(III.15)

A ce stade tous les processus et procédures utilisés dans l'élaboration du modèle ADM1 ont été présentés. Plus de détails peuvent être trouvés dans le rapport d'ADM1 [19]. Le chapitre IV suivant présente les résultats issus de l'application du modèle ADM1 sur deux types de substrat (boues seules et un mélange de déchets solide et boues) en deux phases, mésophile et thermophile.

# CHAPITRE IV

# RESULTATS ET DICUSSION

#### CHAPITRE IV

#### RESULTATS ET DISCUSSION

#### IV.1. Introduction

Tous les résultats expérimentaux obtenus et ceux calculés par le modèle de simulation sont présentés et discutés.

En effet, comme mentionné auparavant, le programme expérimental réalisé a considéré la digestion anaérobie dans quatre cas de figure:

- La digestion anaérobie des boues (seules) à la phase mésophile
- La digestion anaérobie des boues (seules) à la phase thermophile
- La co-digestion des déchets organiques mélangés aux boues à la phase mésophile
- La co-digestion des déchets organiques mélangés aux boues à la phase thermophile Pour chaque cas étudié expérimentalement, la partie simulation est réalisée en se basant sur les résultats expérimentaux obtenus d'une part et en utilisant l' **ADM1 [19]**, qui fonctionne sous l'environnement **Aquasim 2.0 [132]**, et enfin l'élaboration d'un bilan matière pour le carbone, l'azote et le phosphore d'autre part.

#### IV.2. Présentation des différents résultats de la digestion anaérobie des boues

#### IV.2.1. Digestion anaérobie des boues à la phase mésophile

A titre de rappel, cette étude a été réalisée dans un digesteur anaérobie pilote de 500 litres de volume total, à une température de 37°C, correspondant à la phase mésophile. Le temps de séjour hydraulique (HRT) était de 20 jours avec une charge massique (OLR) moyenne appliquée de l'ordre de 1,27 gSV/m³.j, avec un débit d'alimentation de 22,5 l/j. La procédure et les protocoles d'expérimentation ont été amplement discutés dans le chapitre II.

# a) Présentation des résultats expérimentaux de la digestion des boues en phase mésophile

#### Evolution du pH

La digestion anaérobie se déroule de façon optimale au voisinage de la neutralité, le pH est donc un paramètre qui renseigne sur la stabilité et le bon fonctionnement du processus, sa variation dépend de l'existence des différentes espèces en solution, tels que (VFA, CO<sub>2</sub>,...etc). La stabilité du processus en phase mésophile sera assurée à des valeurs de pH comprises entre 6.5 et 7.5 [17], comme confirmé par les résultats expérimentaux de la figure (IV.1). En effet les valeurs du pH sont comprises entre 7.2 et 7.4 durant toute la période de suivi de la digestion anaérobie mésophile avec une valeur moyenne de 7.29 qui favorise la stabilité du processus (milieu favorable pour la majorité des souches microbiennes) et donc le bon fonctionnement du digesteur.

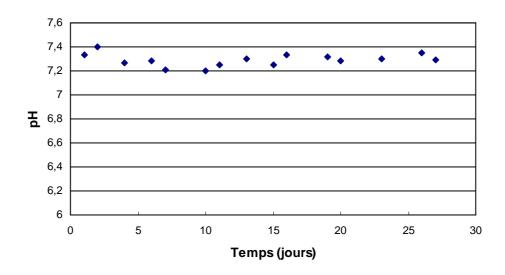


Figure IV.1: Evolution du pH dans le digesteur

# • Variation de la concentration des solides totaux et volatils (ST et SVT)

Concernant ces deux paramètres, la figure (IV.2) représente leur variation en fonction du temps dans le digesteur. Il peut être remarqué que la variation des solides lors de la première semaine de suivi est relativement importante, principalement pour les solides totaux, qui s'atténue par la suite pour se stabiliser pour le reste du temps. Cette variation est probablement due à la variation de la composition du substrat à l'entrée.

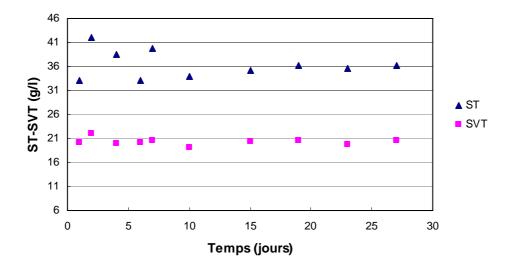


Figure IV.2: Variation des ST et SVT

#### • Variation de l'alcalinité

L'alcalinité est un autre paramètre de contrôle de la stabilité de la digestion anaérobie ; une diminution importante de cette dernière exprime une production conséquente d'acide soulignant ainsi un déséquilibre entre la phase acidogène et la phase méthanogène. La différence entre l'alcalinité à pH égal à 6 et 4 représente approximativement les acides gras volatiles, vu que les anions correspondant à ces derniers contribuent au bilan de l'alcalinité. La figure (IV.3) montre que la différence entre ces deux alcalinités est presque constante indiquant une stabilité dans le fonctionnement du digesteur. Pour assurer un fonctionnement optimal de la digestion il est recommandé que l'alcalinité soit comprise entre 1000 et 3000 mg/l de CaCO<sub>3</sub> [17] . Cependant sous ce niveau une action corrective doit être engagée. Il faut noter que l'alcalinité du système est en moyenne de 2000 mg/L de CaCO<sub>3</sub>.

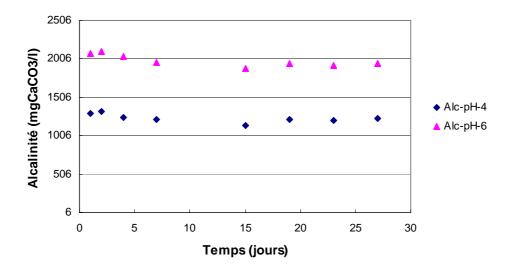


Figure IV.3: Variation de l'alcalinité dans le digesteur

# • Variation de la demande chimique en oxygène (DCO)

La demande chimique en oxygène est utilisée pour exprimer la charge de pollution ou le substrat. De plus, c'est un paramètre qui peut être dosé rapidement. Ceci renseigne sur la quantité totale des matières organiques et minérales présentes dans le substrat. D'après la figure (IV.4), la concentration de la DCO à la sortie du digesteur est presque constante en fonction du temps, et cela indique que la composition du substrat à l'entrée est quasiconstante également, de même que le rendement d'élimination indiquant ainsi une stabilité du fonctionnement du digesteur.

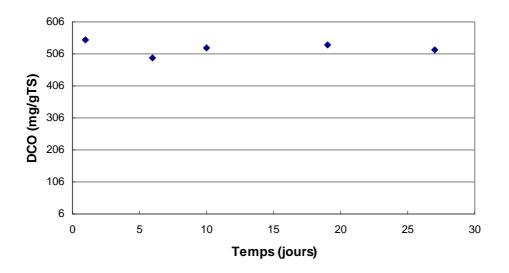


Figure IV.4: Variation de la DCO dans le digesteur

# • Acides gras volatils (AGV)

La variation de la concentration des acides gras volatils dans le digesteur influe directement sur le rendement de la digestion ainsi que sur la qualité et le volume du biogaz produit. En effet un déséquilibre entre les phases acidogène et méthanogène résulte en une accumulation d'acides. Comme rapporté dans la littérature, une concentration des AGV inférieure à 1000 mg DOC/l [107] assure une stabilité du fonctionnement du digesteur. Les résultats représentés dans la figure (IV.5) montrent que cette dernière varie entre 10 et 25 mg DCO/l. Ces valeurs représentent en pourcentage, par rapport à la valeur limite de 1000 mg DCO/l où le processus de digestion anaérobie peut être inhibé, 1 et 2,5%, respectivement.

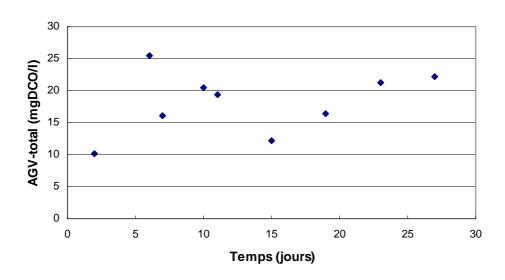


Figure IV.5: Variation de la concentration des AGV dans le digesteur

#### • Variation du volume et composition du biogaz

De même le volume et la composition du biogaz sont importants pour le contrôle et la surveillance du processus de la digestion anaérobie. En effet une production conséquente de biogaz reflète le bon fonctionnement du digesteur. La figure (IV.6) représente le volume total de biogaz produit, qui est compris entre 60 et 90 litres par jour, cette variation peut être expliquée par la variation du débit et de la composition du substrat d'alimentation à l'entrée du digesteur.

La figure (IV.7), représente la composition de biogaz en pourcentage de méthane et de dioxyde de carbone, avec 60% de méthane en moyenne ce qui est acceptable pour ce type procédé [140].

Il faut souligner que le rapport des volumes de méthane et de dioxyde de carbone est constant ce qui montre également la stabilité du digesteur.

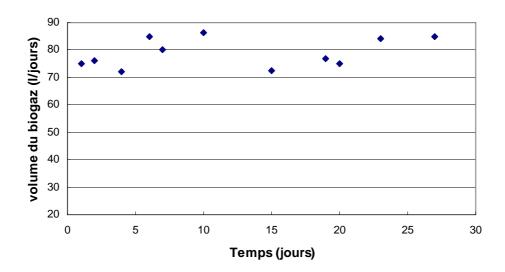


Figure IV.6: Volume du biogaz dans le digesteur

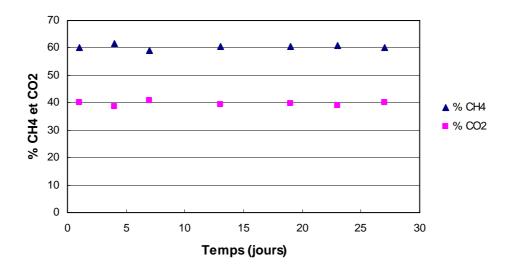


Figure IV.7: Composition du biogaz

# • Production spécifique du biogaz (PSG)

Ce paramètre est important pour l'expression de la capacité du déchet ou de la boue à produire du biogaz, il est exprimé en terme de volume de biogaz produit par apport à la masse de substrat en terme de solide volatile à l'entrée. Il peut aussi être utilisé comme paramètre de comparaison entre la capacité de production de biogaz de deux types de substrats, dans les mêmes conditions. La figure (IV.8) représente la variation de la production spécifique de biogaz et montre une augmentation de PSG jusqu'à 0,16 m³/KgSVT suivi d'une diminution jusqu'à 0,11 m³/KgSVT cela peut être expliqué par la

variation de la composition du substrat à l'entrée. Dans cette étude la valeur moyenne de la PSG est de l'ordre de 0.14 m<sup>3</sup>/KgSVT, ce qui est acceptable pour ce type de substrat en conditions mésophile, en effet la littérature rapporte une valeur de l'ordre de 0,16. m<sup>3</sup>/Kg SVT [140].

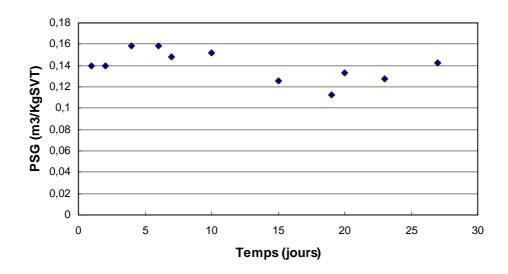


Figure IV.8 : Variation de la production spécifique du biogaz

# • Taux de la production du biogaz (TPG)

Le taux de production de biogaz est un paramètre qui exprime le volume du biogaz produit par apport au volume du digesteur utilisé. Il exprime, de ce fait, la capacité du système à produire du biogaz. Il peut être utilisé comme paramètre de comparaison entre deux systèmes de digestion anaérobie qui fonctionnent dans deux digesteurs de volume différent. Selon la figure (IV.9) le taux de production de biogaz varie entre 0.16 et 0,19 m³/m³.jour, avec une valeur moyenne de 0.18 m³/m³.jour, cette variation reflète la variation de la composition du substrat à l'entrée, la valeur de TPG trouvée dans cette étude se concorde avec ce qui a été trouvé dans la littérature [140].

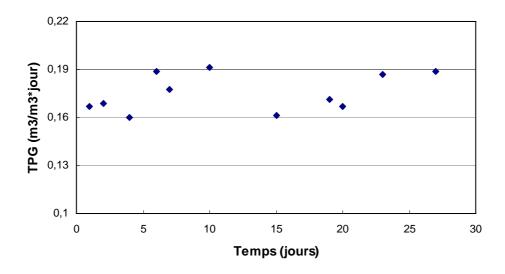


Figure IV.9: Variation du taux de production du biogaz

#### • L'azote organique et ammoniacal

La mesure de la concentration de l'azote organique et ammoniacal est importante dans le sens d'avoir une idée sur le pouvoir tampon du système, parce que l'azote organique ou ammoniacal peut réagir avec les carbonates pour donner un complexe, cette réaction peut agir sur le pouvoir tampon du système. La figure (IV.10) donne la variation de la concentration de l'azote organique dans le digesteur avec une valeur moyenne de 44,79 mg/gST.

La figure (IV.11) nous présente la variation de la concentration de l'azote ammoniacal dans le digesteur, elle varie entre 450 et 525 mgNH<sub>4</sub><sup>+</sup>/l, avec une valeur moyenne de 483 mgNH<sub>4</sub><sup>+</sup>/l, cette dernière est faible par apport à la valeur qui peut inhiber le processus de digestion anaérobie qui est de l'ordre de 2000 mgNH<sub>4</sub><sup>+</sup>/l [16]. Il faut rappeler que des digesteurs anaérobie ont bien fonctionné, même à des concentrations élevées atteignant les 8000 mgNH<sub>4</sub><sup>+</sup>/l (*communication privée*).

La concentration de l'ammoniaque à la sortie est élevée (483,33 mgNH<sub>4</sub><sup>+</sup>/l) par apport à celle de l'entrée (3,33 mgNH<sub>4</sub><sup>+</sup>/l). Cette élévation peut être expliquée par l'hydrolyse des composés azotés tels que les protéines dans le digesteur. Donc l'azote est un facteur important pour les bactéries présentes dans le digesteur, mais un excès de ce dernier inhibe partiellement ou totalement le processus de digestion et donc la rupture de la production de biogaz.

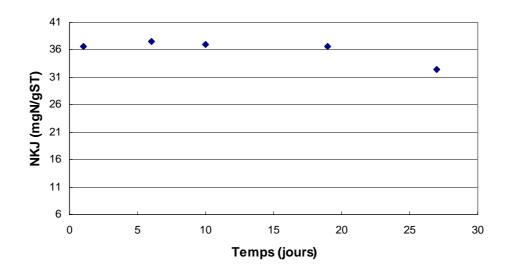


Figure IV.10: Variation de la concentration de l'azote organique

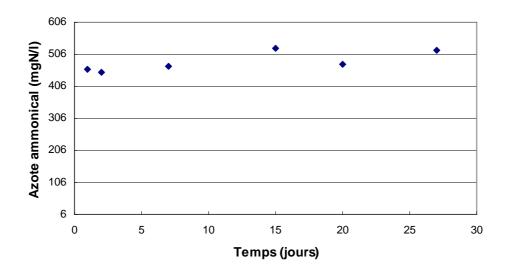


Figure IV.11: Variation de l'azote ammoniacal dans le digesteur

#### • Le phosphore total

La mesure de la concentration du phosphore total est importante surtout en présence de métaux dans le digesteur. Parce que ces derniers peuvent précipiter avec le phosphore quand sa concentration est élevée. Ces dépôts peuvent dans le temps réduire le diamètre intérieur des conduites et surtout celle de sortie du substrat (vidange). Parmi les précipités qui peuvent êtres rencontrés lors du déroulement du de la digestion, le FePO<sub>4</sub>, le Mg(NH<sub>4</sub>)(PO4),t le Ca<sub>5</sub>(OH)(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> etc. La figure (IV.12), montre la variation de la concentration du phosphore total dans le digesteur elle varie entre 19 et 22, avec une valeur moyenne de 21 mg P/g ST, ce qui est loin de la concentration critique, variant entre 200 et 300 mg P/g ST, qui peut causer un problème de précipitation.

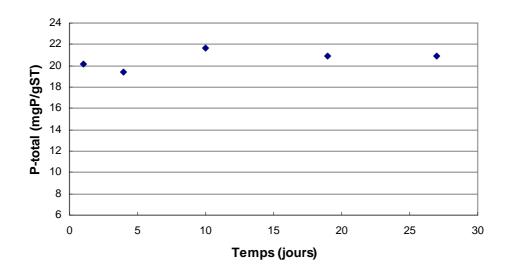


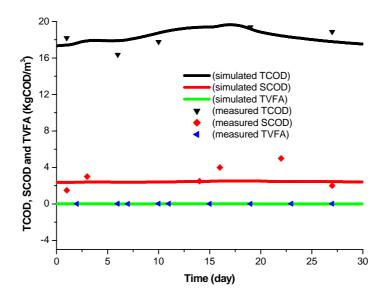
Figure IV.12: Variation du phosphore total

# b). Présentation des résultats de la simulation de la digestion anaérobie des boues (cas mésophile)

# • Simulation de la demande chimique en oxygène (total et soluble)

Concernant la simulation de la demande chimique en oxygène totale et soluble (DCOT, DCOS), et les acides gras volatils totaux (AGV), après estimation des paramètres de désintégration et d'hydrolyse du substrat (voir Annexe B), il peut être remarqué selon la figure IV.13 que les résultats de la simulation sont en accords avec les résultats expérimentaux.

Concernant les résultats des AGVT, on peut dire qu'ils montrent une grande stabilité du digesteur et elles sont en accord avec les résultats expérimentaux.

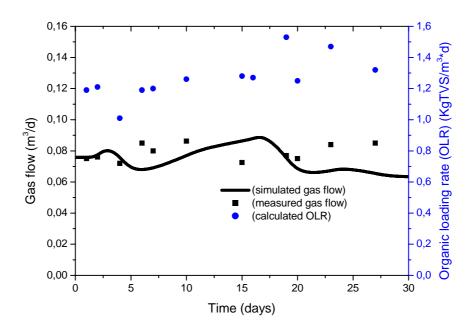


**Figure IV.13** : Comparaison des résultats expérimentaux et simulation de la DCOT, DCOS et les AGVT

# • Simulation du volume de biogaz produit

La figure IV.14, montre les résultats expérimentaux et ceux simulés du volume total de biogaz produit, qui dépend, de la composition et de la biodégradabilité des boues.

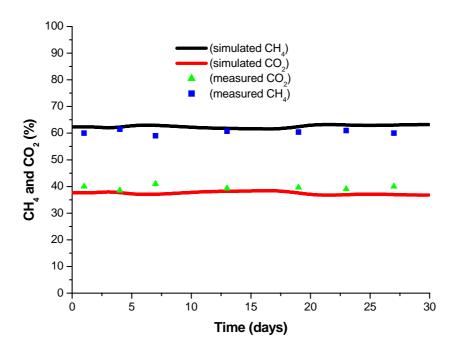
En effet La quantité de boues à l'entrée est variable et cela peut être remarqué sur la figure IV.14 à travers le taux de la charge organique appliqué qui varie entre 1,01 et 1,53 KgSVT/m³.j avec une valeur moyenne de 1,27 KgSVT/m³.j et donc ce changement peut conduire à une production de biogaz variable également. La courbe simulée suit un chemin moyen par rapport aux résultats expérimentaux.



**Figure IV.14 :** Comparaison des résultats expérimentaux et simulation du Volume de biogaz et le taux de la charge organique

#### • Simulation de la composition du biogaz produit

La figure IV.15 montre les résultats expérimentaux et ceux simulés de la production de biogaz qui se compose principalement de méthane et de dioxyde de carbone principalement avec un faible pourcentage d'hydrogène. La concentration de l'hydrogène produit étant très faible, elle a donc été négligée dans les analyses et le bilan. Le biogaz est supposé composer de méthane et de dioxyde de carbone seulement. Malgré que cette supposition pourrait produire une faible erreur, les résultats obtenus sont satisfaisants. Il peut être noté qu'au cours de la simulation, les résultats concernant le pourcentage de méthane et de dioxyde de carbone sont bien estimés et sont en accord avec les résultats expérimentaux.



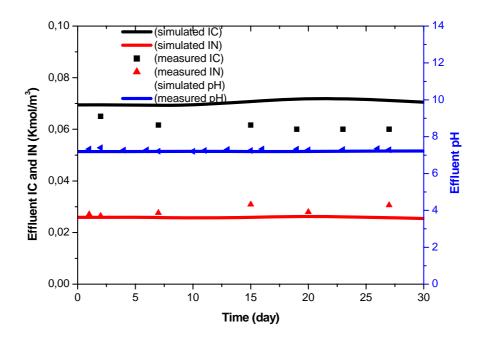
**Figure IV.15** : Comparaison des résultats expérimentaux et de la simulation du % de CO<sub>2</sub> et CH<sub>4</sub>

# • Simulation du carbone et de l'azote inorganiques et du pH

Pour mieux voir ce qui se passe dans le système, le carbone (CI) et l'azote inorganiques (NI) ainsi que le pH ont été représentés sur la même figure IV.16.

Le pH étant égale approximativement à 7, le CI représente alors l'alcalinité vu que la forme prédominante des carbonates est le bicarbonate (HCO<sub>3</sub>). Il faut souligné que toute variation de l'alcalinité serait du au processus de neutralisation des AGV, s'il y a accumulation. Cependant, l'alcalinité bicarbonatée (AB) ou le CI sont plus sensibles à l'accumulation des AGV que le pH et donc plus fiables comme indicateur de l'accumulation des AGV [141]. Cependant, Il serait intéressant de lier la variation du AB aux AGV. Du point de vue simulation l'ADM1 ne montre pas les fluctuations mais plutôt une tendance moyenne. Les résultats expérimentaux sont surestimés par le modèle (voir figure IV.16) Ceci peut également être dû aux valeurs des constantes cinétiques. Par contre les résultats simulés de l'azote inorganique sont bien estimés par apport aux résultats expérimentaux.

De même Les résultats de pH sont également bien simulés par l'ADM1 et sont stables, par rapport aux variations de BA (figure IV.16). Comme variable de contrôle, le BA est plus sensible et fiable que le pH, et donc il peut être employé comme paramètre de contrôle lors du fonctionnement des digesteurs anaérobies.

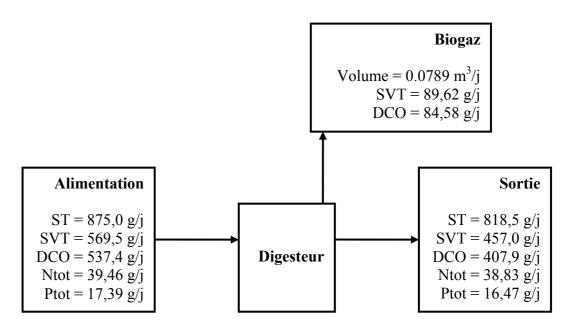


**Figure IV.16** : Comparaison des résultats expérimentaux et de la simulation du carbone inorganique, l'azote inorganique et du pH

# c) Présentation du bilan de matière

Pour évaluer la fiabilité des résultats expérimentaux du carbone, de l'azote, du phosphore ainsi que de la matière solide dans le digesteur, un bilan matière a été réalisé en considérant les solides totaux et volatils, la demande chimique en oxygène, l'azote total ainsi que le phosphore total. De plus un taux de conversion peut être calculé en considérant le biogaz et les SVT par exemple.

La figure (IV.17) présente le bilan autour du digesteur, ou elle montre les différentes quantités entrantes et sortantes du digesteur pour les différents éléments. L'erreur produite pour chaque élément est présentée dans le tableau IV.1.



**Figure IV.17**: Schéma du bilan de matière pour le digesteur anaérobie (T=37°C, Boues)

Tableau IV.1	: Bilan de	matière auto	our du e	digesteur	des	boues (	(cas m	ésop	hile	:)

	Entrée	Sortie		Diff(in-out)	E (%)
Paramètres	Influent	Efluent	Biogaz		
ST (g/j)	875,03	818,55	89,62	33,14	3,79
SVT (g/j)	569,48	456,98	89,62	22,88	4,02
DCO(g/j)	537,48	407,89	84,58	45,01	8,37
Ntot(g/j)	39,47	38,83		0,63	1,60
Ptot(g/j)	17,39	16,47		0,92	5,28

Le tableau IV.1, présente le bilan de masse autour du digesteur et cela pour les solides totaux (ST), les solides volatiles totaux (SVT), la demande chimique en oxygène (DCO), l'azote total (Ntot) et le phosphore total (Ptot), donc d'après les résultats obtenus, le bilan de chaque élément est clôturé par une erreur relativement faible, ne dépassant pas les 10%, ce qui est acceptable. Ce pourcentage peut être expliqué par le cumule des erreurs liées à la réalisation des analyses expérimentaux.

Si le rapport du volume de biogaz produit à la fraction des SVT éliminée est calculé, une valeur de l'ordre de 0,7 m<sup>3</sup><sub>biogaz</sub>/KgSVT est obtenue. Cette valeur parait bonne du faite que la littérature rapporte une valeur de l'ordre de 0,4 à 0,6 m<sup>3</sup><sub>biogaz</sub>/KgSVT [140], [142], [143].

# IV.2.2. Digestion anaérobie des boues à la phase thermophile

Cette étude a été réalisée sur un digesteur pilote de 500 litres de volume total, alimenté journalièrement avec des boues en phase thermophile (T=55°C). Le détail de l'expérimentation est présenté dans le chapitre II.

# a) Présentation des résultats expérimentaux de la digestion des boues (cas thermophile)

# • Variation du pH

La figure (IV.18) présente la variation du pH lors de la digestion des boues seules en phase thermophile. Il peut être remarqué que le pH est légèrement plus élevé par comparaison à celui obtenu dans la phase mésophile (pH=7,29), cela est probablement du à une production plus importante de bicarbonates (augmentation du pouvoir tampon du système), qui est confirmé par une augmentation de l'alcalinité qui a atteint une valeur de 4000 mg CaCO<sub>3</sub>/l.

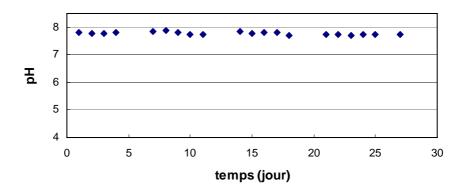


Figure IV.18: Variation du pH dans le digesteur

#### • Solides total et volatils

La figure (IV.19) présente la variation des solides totaux et volatils dans le digesteur. D'après cette figure il peut être remarqué qu'il y a un changement de la concentration des ST et SVT dans le digesteur ceci peut être expliqué soit par la rupture de l'alimentation au 5ème et au 20ème jours où au changement de la composition du substrat. Mais généralement le changement reste dans les limites acceptable pour le bon fonctionnement du processus et donc n'atteint pas l'état critique qui peut mener à une rupture partielle ou total du processus.

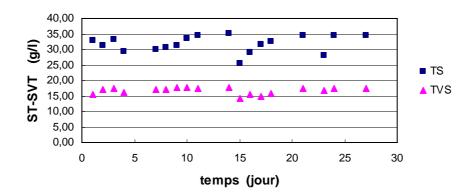


Figure IV.19: Variation de la concentration des ST et SVT dans le digesteur

#### • L'alcalinité

La figure (IV.20) montre la variation de la concentration de l'alcalinité à pH 6 et pH 4 dans le digesteur. Il peut être constaté que les valeurs de l'alcalinité sont quasi-stables aux les deux points de pH avec une différence presque constante entre les deux courbes d'alcalinité ce qui implique que la concentration des AGV présents dans le digesteur est presque constante. Par conséquent, Le processus est stable.

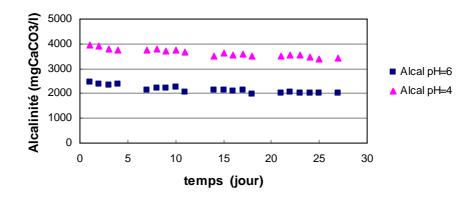


Figure IV.20 : Variation de l'alcalinité dans le digesteur

#### • Demande chimique en oxygène (DCO)

La demande chimique en oxygène est représentée dans la figure (IV.21). La variation de la concentration de la DCO durant les 15 premiers jours est presque négligeable, avec toutefois, une légère diminution du palier durant les 15 jours suivants, cela peut être expliqué par le changement de la composition du substrat d'alimentation.

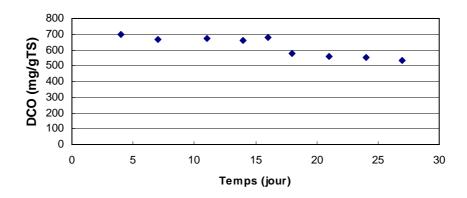


Figure IV.21 : Variation de la demande chimique en oxygène

# • Acides gras volatils (AGV)

La figure (IV.22) présente la variation de la concentration des acides gras dans le digesteur, il peut être remarqué que la concentration des AGV ne dépasse pas les 40 mgDCO/l, qui reste loin de la limite de l'inhibition. Par rapport au cas mésophile le niveau des AGV produits dans le cas thermophile sont toutefois supérieurs. Ceci peut être du l'effet de la température.

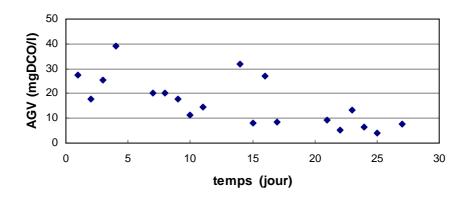


Figure IV.22: Variation de la concentration des acides gras volatils

#### Volume et composition du biogaz

La figure (IV.23) montre la variation du volume du biogaz à la sortie du digesteur, selon cette figure il peut être remarqué qu'il y a une diminution ponctuelle du volume de biogaz produit ceci est peut être dû soit à une rupture de l'alimentation en substrat soit à un changement accru dans sa composition. Par contre la figure (IV.24), présente la variation des pourcentages des deux gaz composant le biogaz, il peut être remarqué que la répartition de ces derniers est quasi-constate. Ce qui montre la stabilité du fonctionnement du digesteur.

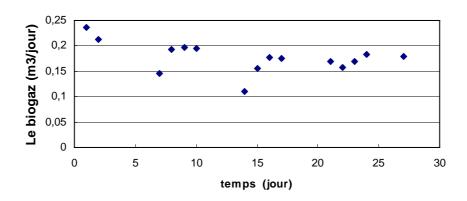


Figure IV.23: Variation du volume du biogaz

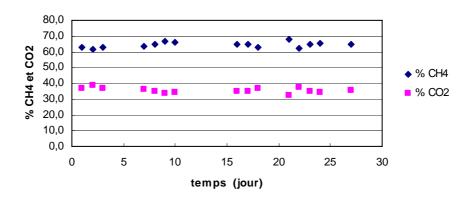


Figure IV.24: Variation de la composition du biogaz

# • Production spécifique du biogaz (PSG)

La figure (IV.25) présente la variation de la production spécifique de gaz. La variation montrée par la figure est probablement due soit à une rupture de l'alimentation en substrat ou à un changement de sa composition.

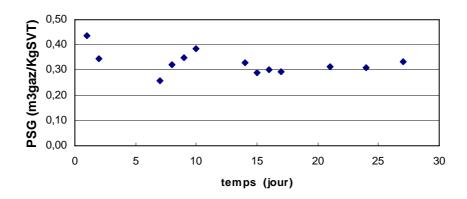


Figure IV.25 : Variation de la production spécifique du biogaz

# • Taux de la production du biogaz (TPG)

La figure (IV.26) présente la variation du taux de production du biogaz. La variation ponctuelle est probablement due à un changement dans la nature et de la quantité du substrat à l'entrée du digesteur.

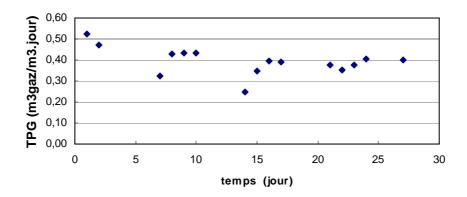


Figure IV.26: Variation du taux de production du biogaz

#### • Variation de l'azote organique et ammoniacal

Les figures (IV.27) et (IV.28) montrent les variations de la concentration de l'azote organique et ammoniacal successivement. Ces deux dernières montrent qu'il y a une stabilité du système de digestion et les résultats obtenus n'atteignent pas les valeurs critiques qui peuvent causées un ralentissement ou une rupture du processus de digestion anaérobie.

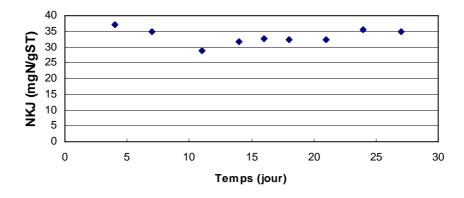


Figure IV.27: Variation de la concentration de l'azote organique

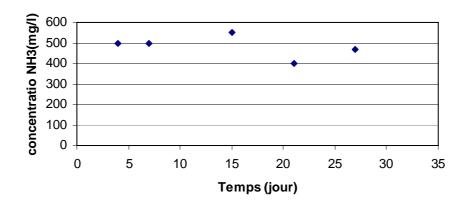


Figure IV.28: Variation de la concentration de l'azote organique

#### • Le phosphore total

La figure (IV.29) présente la variation de la concentration du phosphore total qui restent inférieur à 25 mgP/gST, et cela ne représente aucun effet inhibiteur ou indésirable, pour le processus de digestion.

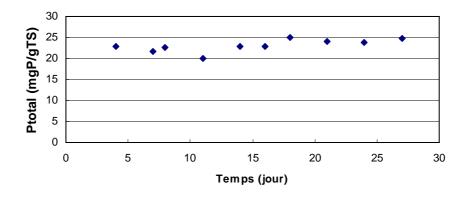


Figure IV.29: Variation de la concentration du phosphore total

#### • Le sulfure d'hydrogène

Le contrôle de la concentration du sulfure d'hydrogène est important pour deux raisons. En effet, sa présence dans la digestion anaérobie peut inhibée les bactéries méthanogènes et par conséquent la production de biogaz, lorsqu'il est sous la forme HS<sup>-</sup>. La deuxième raison est le fait qu'il peut réagir avec l'oxygène pour produire de l'acide sulfurique qui est un produit corrosif. Ces deux effets peuvent apparaître à partir d'un niveau de concentration du sulfure d'hydrogène de 2000 ppm. [12] La figure (IV.30), montre une augmentation atteignant la valeur de 800 ppm, qui reste toutefois en deçà de la valeur limite d'inhibition ou de corrosion de 2000 ppm.

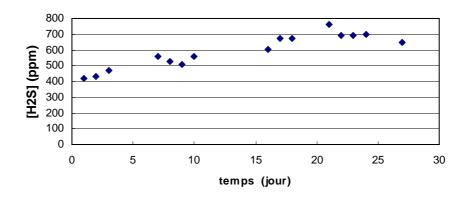


Figure IV.30 : Variation de la concentration en sulfure d'hydrogène

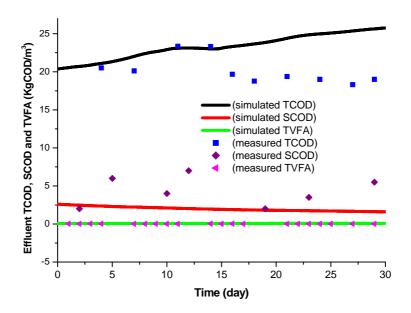
# b). Présentation des résultats de la simulation de la digestion des boues (cas thermophile)

#### • Simulation de la demande chimique en oxygène (total et soluble)

Concernant la simulation de la demande chimique en oxygène totale et soluble (DCOT, DCOS) et les acides gras volatils totaux (AGV), après estimation des paramètres de désintégration et d'hydrolyse du substrat, il peut être remarqué que les résultats de la simulation sont en accord avec les résultats expérimentaux jusqu'au 15<sup>ème</sup> jours. Après cette période, une déviation est observée entre les deux types de résultats, probablement due à la fraction particulière de la DCO.

De plus, la distribution des différentes fractions du substrat, à savoir les protéines, les carbohydrates et les lipides, n'a pas été mesurée, mais des valeurs par défaut fournies par le model ADM1 ont été utilisées.

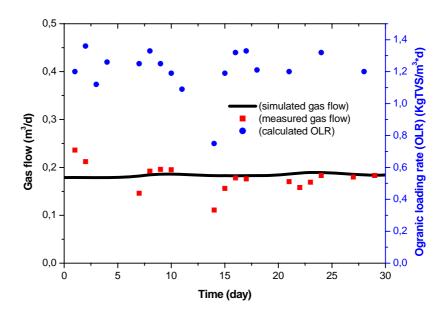
Concernant les résultats des AGVT, il peut être remarqué qu'ils montrent une grande stabilité du digesteur et elles sont en accord avec les résultats expérimentaux.



**Figure IV.31** : Comparaison des résultats expérimentaux et simulation de la DCOT, DCOS et les AGVT

# • Simulation du volume du biogaz produit

Les résultats de la simulation du volume de biogaz sont illustrés sur la figure IV.32, Il peut être constaté donc que les résultats de la simulation sont en accord avec les résultats expérimentaux et les petites déviations observées sont lies au changement de la charge organique à l'entrée ainsi qu'à la composition de cette dernière.



**Figure IV.32 :** Comparaison des résultats expérimentaux et simulation du Volume de biogaz et le taux de la charge organique

#### Simulation de la composition du biogaz produit

La figure IV.33 montre les résultats expérimentaux et simulés de la production de biogaz, qui se compose principalement de méthane et de dioxyde de carbone. Elle montre clairement la bonne estimation des résultats simulés par apport aux résultats expérimentaux.

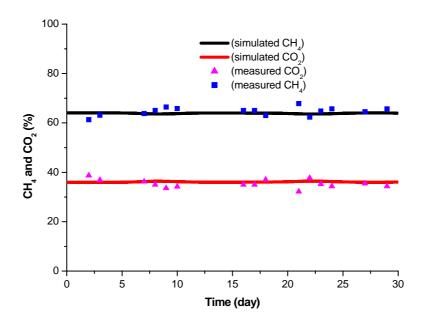
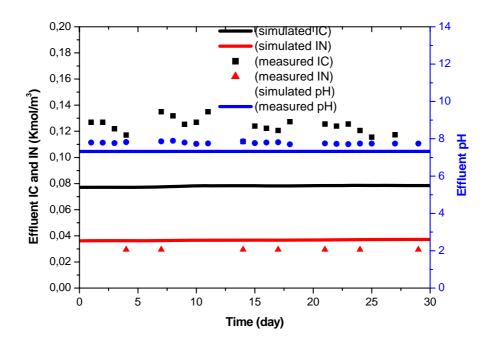


Figure IV.33 : Comparaison des résultats expérimentaux et de la simulation du % de  $CO_2$  et  $CH_4$ 

# • Simulation du carbone inorganique, de l'azote inorganique et du pH

Pour mieux voir ce qui se produit dans le système, le carbone inorganique (CI), l'azote inorganique (NI) et le pH ont été représentés sur la même figure IV.34 et par conséquent l'alcalinité est approximativement égale à la forme bicarbonatée vu les valeur du pH.

La valeur du CI peut être considérée comme l'alcalinité bicarbonatée (AB), Il faut souligné que toute variation de l'alcalinité serait du au processus de neutralisation des AGV, s'il y a accumulation. Il y a une certaine déviation entre les résultats expérimentaux et ceux simulés pour le carbone inorganique et l'azote. En effet, il y a une surestimation des résultats simulés pour l'azote inorganique contrairement au carbone inorganique et au pH.



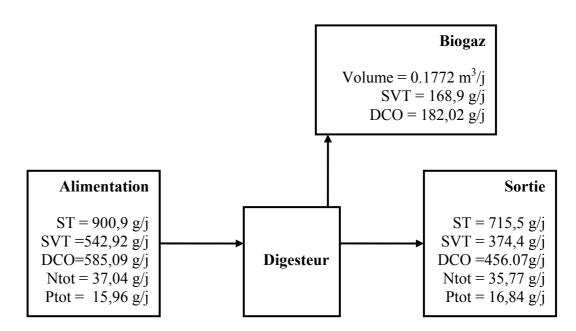
**Figure IV.34** : Comparaison des résultats expérimentaux et de la simulation du carbone inorganique, l'azote inorganique et du pH

# c) Présentation du bilan de matière (digestion anaérobie en phase thermophile)

La figure (IV.35) présente le bilan autour du digesteur, ou elle montre les différentes quantités entrantes et sortantes du digesteur pour les différents éléments. L'erreur produite pour chaque élément est présentée dans le tableau IV.2.

Ce dernier, présente le bilan de masse autour du digesteur et cela pour les solides totaux (ST), les solides volatiles totaux (SVT), la demande chimique en oxygène (DCO), l'azote total (Ntot) et le phosphore total (Ptot), donc d'après les résultats obtenus, le bilan de chaque élément est clôturé par une erreur relativement faible, ne dépassant pas les 10%, ce qui est acceptable. L'erreur obtenue peut être expliqué par le cumul des erreurs liées à la réalisation des analyses expérimentales.

Si on calcul le volume du biogaz produit en tenant compte de la fraction des SVT éliminée, on obtient une valeur de l'ordre de 1 m<sup>3</sup><sub>biogaz</sub>/KgSVT. Cette valeur parait bonne du faite que en littérature la valeur obtenue et de l'ordre de 0,8 m<sup>3</sup><sub>biogaz</sub>/KgSVT [141].



**Figure IV.35**: Schéma du bilan de matière pour le digesteur anaérobie (T=55°C, Boues)

**Tableau IV.2** : Bilan de matière autour du digesteur des boues (cas thermophile)

	Entrée	Sortie		Diff(in-out)	E (%)
Paramètres	Influent	Effluent	Biogaz		
ST (g/j)	900,90	715,50	168,90	16,50	1,83
SVT (g/j)	542,93	374,40	168,90	0,37	0,07
DCO(g/j)	585,09	456,07	182,02	53,00	9,06
Ntot(g/j)	37,04	35,78		1,27	3,42
Ptot(g/j)	15,96	16,84		0,88	5,51

#### IV.3. Présentation des différents résultats de la co-digestion anaérobie

#### IV.3.1. Digestion anaérobie des boues plus déchets solides à la phase mésophile

Cette étude a été réalisée dans un digesteur à l'échelle industriel de 2000 m<sup>3</sup> de volume alimenté journalièrement avec des boues mélangées aux déchets solides en phase mésophile (T=35°C).

# a) Présentation des résultas expérimentaux de la co-digestion (boues + déchets solides), (cas mésophile)

Cette partie de l'étude expérimentale concerne la co-digestion des déchets solides mélangés aux boues de station d'épuration en phase mésophile. Plusieurs paramètres liés au fonctionnement du digesteur, à la nature des déchets et des gaz produits ont été suivis pendant une période de 60 jours. Le digesteur était alimenté journalièrement avec un débit moyen de 82 m³/jour, fonctionnant avec un taux de charge organique de 1 kg SV /m³.jour. La production de gaz est de 606 m³/jour, représentant une production spécifique de 0,31 m³/kg VS et un taux de production de 0,29 m³/m³ du digesteur.

Durant le déroulement du processus plusieurs paramètres ont été suivis dans le but de surveiller la stabilité du processus, parmi ces paramètres on a :

# • Variation du pH

Comme le montre la figure (IV.36), le pH de fonctionnement du digesteur est compris entre 7 et 8 durant toute la période de suivie avec une valeur moyenne de 7.41. Cette valeur favorise la stabilité du processus et donc le bon fonctionnement du digesteur.

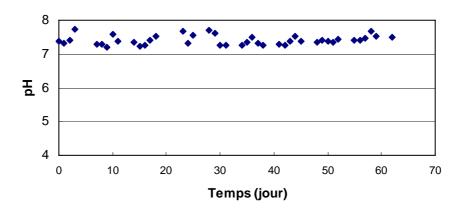


Figure IV.36: Variation du Ph

#### • Solides Totaux et Volatils

Concernant ces deux paramètres, la figure (IV.37) montre qu'il y a une stabilité de ces derniers en fonction du temps. La composition du substrat est plus ou moins stable.

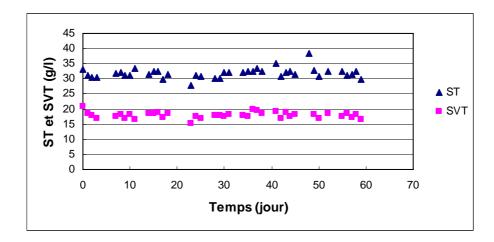


Figure IV.37: Variation de la concentration des solides totaux et volatils

#### • Variation de l'alcalinité

Concernant l'évolution de l'alcalinité à pH= 4 et pH=6 dans le digesteur, la figure (IV.38) montre que cette dernière ne varie pas beaucoup en fonction du temps et garde une valeur plus ou moins constante entre les deux points de pH. Ceci indique que la concentration des AGV également stable, ainsi que la concentration en bicarbonate qui améliore le pouvoir tampon du système.

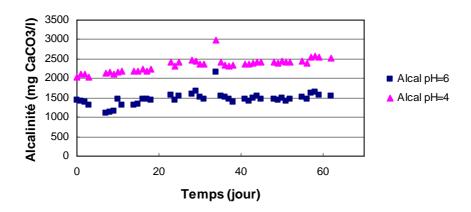


Figure IV.38: Variation de l'alcalinité dans le digesteur

# • Demande chimique en oxygène (DCO)

Selon la figure (IV.39), il peut être remarqué que la DCO à la sortie du digesteur est presque constante en fonction du temps.

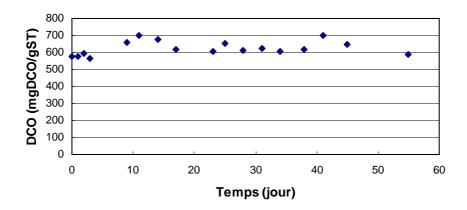


Figure IV.39: Variation de la demande chimique en oxygène

### • Les acides gras volatils (AGV)

La figure (IV.40) présente la variation de la concentration des AGV totaux dans le digesteur. La concentration des AGV varie légèrement en fonction du temps, et n'atteint pas la valeur critique où les AGV inhibent le système. La concentration obtenue à travers cette étude est entre 12 et 30 mg DCO/l, cette dernière parait loin de la concentration d'inhibition du système, qui est de l'ordre de 1000 mg DCO/l [9].

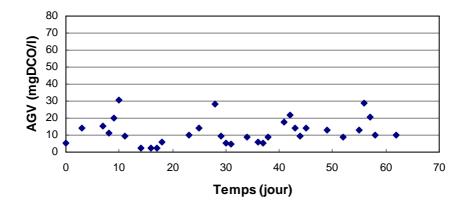


Figure IV.40: Variation de la concentration des acides gras volatils

# • Le volume et le pourcentage du biogaz

La figure (IV.41) présente la variation du volume du biogaz produit dans le digesteur, ce dernier varie entre 400 et 800 m3/jour, cette variation peut être expliquée par le changement de la composition du substrat, ou par une rupture au niveau de l'alimentation. De plus, le débit d'alimentation dans le digesteur n'est pas constant ce qui peut influencé la production du biogaz.

Concernant la figure (V.42) elle présente la variation du pourcentage des deux principaux gaz composant le biogaz, on constate le rapport du pourcentage de méthane à celui du dioxyde de carbone est constant, indiquant ainsi une stabilité dans le fonctionnement du digesteur.

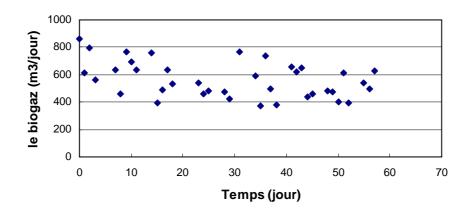


Figure IV.41: Variation du volume du biogaz

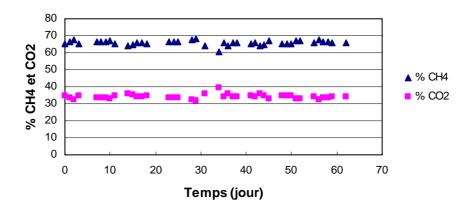


Figure IV.42 : Variation de la composition du biogaz

# • La production spécifique du biogaz (PSG)

La figure (IV.43), présente la variation de la production spécifique de gaz. La variation montrée par la figure est probablement due soit à une rupture au niveau de l'alimentation en substrat ou à un changement de sa composition

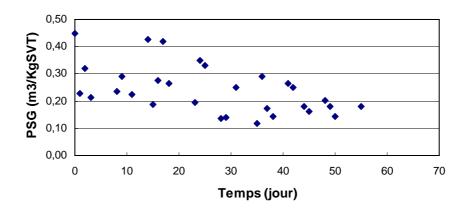


Figure IV.43: Variation de la production spécifique du biogaz

# • Taux de production du biogaz (TPG)

La figure (IV.44) présente la variation du taux de production du biogaz. La variation est probablement due à un changement dans la nature et de la quantité du substrat à l'entrée du digesteur.

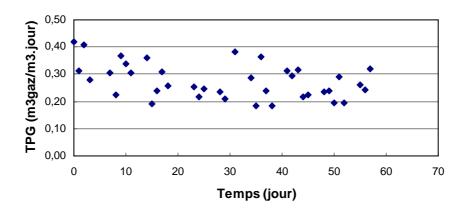


Figure IV.44: Variation du taux de production en biogaz

#### • L'azote organique et ammoniacal

La figure (IV.45) présente la variation de la concentration de l'azote organique dans le digesteur, d'après cette figure, il peut être remarqué que la concentration est autour de 40 mg/l.

En ce qui concerne la figure (IV.46) elle présente la variation de la concentration de l'azote ammoniacal dans le digesteur, la concentration située autour de 600 mg/l, qui est en deçà de la limite d'inhibition [12].

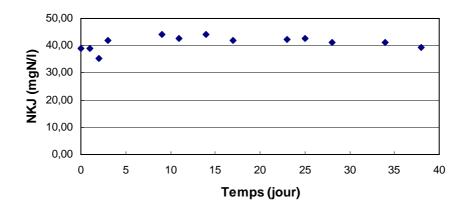


Figure IV.45 : Variation de l'azote organique

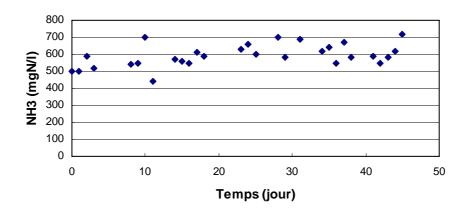


Figure IV.46: Variation de l'azote ammoniacal

# • Le phosphore total

La figure (IV.47) présente la variation de la concentration du phosphore total dans le digesteur, il peut être constaté qu'au début du suivi il y a une certaine augmentation de la concentration qui peut être due à la composition de l'alimentation suivie d'une stabilisation de la concentration autour de la valeur de 25 mg/g ST, cette valeur ne représente aucun risque d'inhibition du processus de digestion d'après la valeurs critique citées précédemment.

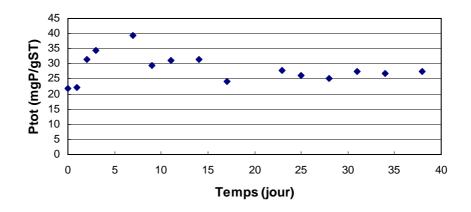


Figure IV.47: Variation du phosphore total

#### • Sulfure d'hydrogène (H<sub>2</sub>S)

La figure (IV.48) présente la variation de la concentration du sulfure d'hydrogène qui vari entre 400 et 800 ppm, comme il a déjà été expliqué, cette concentration ne représente aucun risque pour le déroulement du processus de digestion anaérobie.

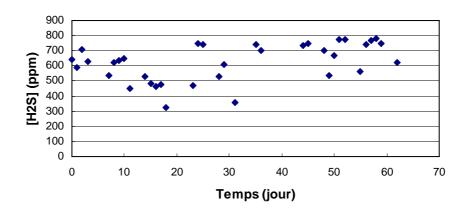


Figure IV.48: Variation du sulfure d'hydrogène

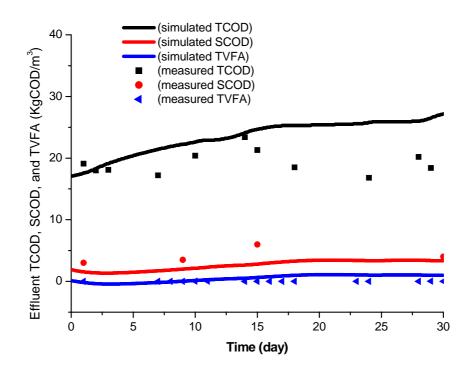
# b). Présentation des résultats de la simulation de la co-digestion (boues + déchets) (cas mésophile)

# • Simulation de la demande chimique en oxygène (total et soluble) et les AGVT

Concernant la simulation de la demande chimique en oxygène total et soluble (DCOT, DCOS), et les acides gras volatils total (AGVT), après estimation des paramètres de désintégration et d'hydrolyse du substrat, il peut être remarqué que les résultats de la simulation sont en accord avec les résultats expérimentaux jusqu'au 15<sup>ème</sup> jours (voir figure IV.49). Après une déviation est observée entre les deux types de résultats, probablement cette déviation est due à la fraction particulaire de DCO.

De plus, la distribution du substrat entre les protéines, les 'carbohydrate' et les lipides n'est pas été mesurée, mais des valeurs par défaut fournies par le model ADM1 sont utilisées.

Concernant les résultats des AGVT, on peut dire qu'ils montrent une grande stabilité du digesteur et elles sont en accord avec les résultats expérimentaux.

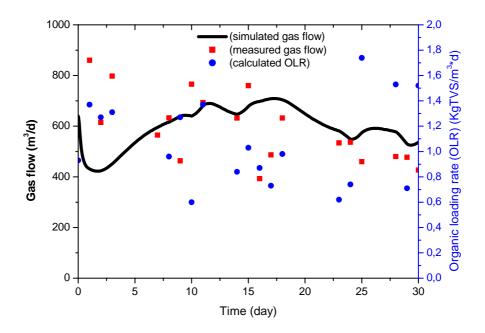


**Figure IV.49** : Comparaison des résultats expérimentaux et simulation de la DCOT, DCOS et les AGVT

#### • Simulation du volume du biogaz produit

La figure IV.50, montre les résultats simulés et expérimentaux du volume total de biogaz produit avec le temps, qui dépend clairement de la nature, la composition et la biodégradabilité des solides. En fait, quoique le charge massique dans le digesteur est maintenue presque constante (variation de 3%), la quantité de boues et des déchets est différente de jour en jour, et par conséquent conduit à une production de biogaz variable. D'ailleurs, les limitations structurales de l'ADM1 impliquent que la production simulée de gaz suit un chemin moyen ; donc des données simulées sont partiellement confondues avec des valeurs expérimentales.

Afin d'avoir une image complète sur la production de biogaz ; le taux de la charge organique à l'entrée a été calculé et tracé comme montré sur la figure IV.50 où il peut être constaté que les conditions stationnaires de fonctionnement, par rapport à ces deux paramètres, ne sont pas atteints.

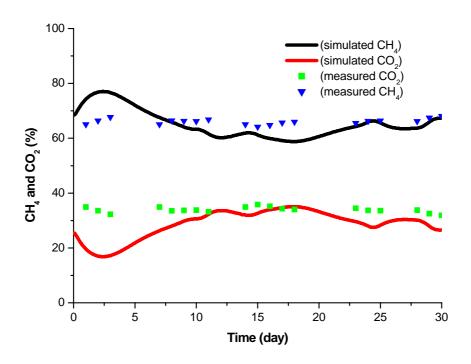


**Figure IV.50 :** Comparaison des résultats expérimentaux et simulation du Volume de biogaz et le taux de la charge organique

#### • Simulation de la composition du biogaz produit

La figure IV.51 montre les résultats expérimentaux et simulés de la production de biogaz qui se compose principalement de méthane, de dioxyde de carbone et un faible pourcentage d'hydrogène. Puisque la concentration de l'hydrogène est très faible, il a donc été négligé et son dosage n'a pas été effectué. Et donc, il a été supposé que le biogaz est formé seulement de méthane et de dioxyde de carbone. Malgré que cette supposition pourrait produire une faible erreur, les résultats obtenus sont satisfaisants. Il peut être noté qu'au début de la simulation, les résultats sont surestimés pour le méthane et sous-estimés pour le dioxyde de carbone.

Cependant, ces résultats prouvent que le réacteur présente une bonne stabilité du point de vue de composition de gaz.



**Figure IV.51** : Comparaison des résultats expérimentaux et de la simulation du % de CO<sub>2</sub> et CH<sub>4</sub>

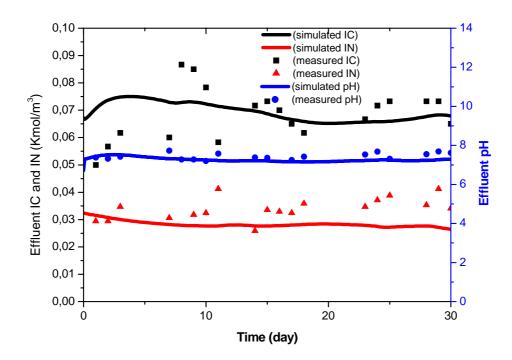
#### • Simulation du carbone inorganique, de l'azote inorganique et du pH

Pour mieux voir ce qui se passe dans le système, le carbone inorganique (CI), l'azote inorganique (NI) et le pH ont été représentés sur la même figure IV.52 et par conséquent la concentration de l'alcalinité est implicitement indiquée.

Le CI devrait être considéré comme l'alcalinité bicarbonatée (AB), puisque la variation de l'AB est éventuellement due à une neutralisation des AGV dans la solution. L'AB ou le CI sont plus sensible à l'accumulation des AGV que le pH, et sont corrélés empiriquement avec l'accumulation de AGV [141]. Cependant, la variation du BA n'a pas pu être convertie en unités d'AGV. Du point de vue de la simulation par l'ADM1 ne représente pas des fluctuations ponctuelles mais montre une tendance moyenne au début de l'expérience. Les différences entre les résultats expérimentaux et simulés sont atténuées après les 10 premiers jours de suivi, pareillement aux autres résultats (figure IV.52). Les résultats simulés de l'azote inorganique ne représentent pas la tendance expérimentale moyenne et semble être sous-estimé par rapport aux valeurs expérimentales (figure IV.52).

Les résultats du pH sont bien simulés par l'ADM1 et sont stables. Cette stabilité relative apparente est certainement due à la nature de la mesure du pH qui est le logarithme de la concentration et donc toute variation de la concentration est atténuée par la mesure du pH,

c'est donc un problème d'échelle. De ce fait l'utilisation de la BA comme paramètre de contrôle est plus indiqué que le pH, vu sa sensibilité.

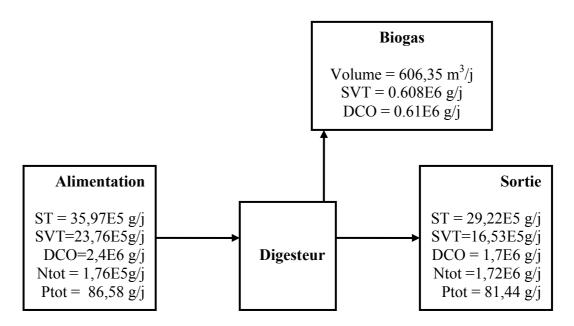


**Figure IV.52** : Comparaison des résultats expérimentaux et de la simulation du carbone inorganique, l'azote inorganique et du pH

# c) Présentation du Bilan de matière de la co-digestion (cas mésophile)

La figure (IV.53) présente la variation des différents débits massiques entrants et sortants du digesteur. En se basant sur ces bilans, les erreurs commises peuvent être estimées et elles sont représentées dans le tableau récapitulatif IV.3. Il peut être noté que ces erreurs ne dépassent pas les 10% ce qui est acceptable pour ce type de processus, à cause surtout du caractère industriel du digesteur utilisé dans ces expériences.

Si le volume du biogaz produit est calculé, en tenant compte de la fraction des SVT éliminée. Une production spécifique de l'ordre de 0,8 m<sup>3</sup><sub>biogaz</sub>/KgSVT est obtenue, ce niveau de valeur est semblable à celles reportées par littérature [140].



**Figure IV.53**:.Bilan de matière autour du digesteur anaérobie (Co-digestion T=37°C)

**Tableau VI.3**: Bilan autour du digesteur (co-digestion, T=37°C)

	Entrée	Sortie		Diff(in-out)	E (%)
Paramètres	Influent	Effluent	Biogaz		
ST (g/j)	3596866,35	2922396,40	608688,15	65781,80	1,83
SVT (g/j)	2375827,30	1653509,55	608688,15	113629,60	4,78
DCO(g/j)	2392749,00	1782900,00	613023,50	3174,50	0,13
Ntot(g/j)	175625,70	171965,00		3660,70	2,08
Ptot(g/j)	86,59	81,44		5,15	5,94

# VI.3.2. Co-digestion anaérobie des boues mélangées aux déchets organiques à la phase thermophile

# a) Présentation des résultats expérimentaux de la co-digestion (cas thermophile)

### • Variation du pH

La figure (IV.54) montre la variation du pH dans le digesteur, il peut être remarqué que la valeur du pH est plus proche du 8.0, ce qui peut être expliqué par la production importante du bicarbonate liée à l'élévation de la température comme il a déjà été mentionné pour le cas de la digestion anaérobie des boues en phase thermophile.

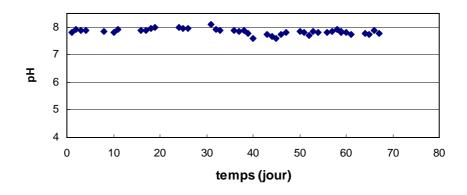


Figure IV.54: Variation du pH dans le digesteur

#### • Solides total et volatils

D'après la figure (IV.55) il peut être constaté qu'il y a des variations de la concentration des solides totaux et volatils dans le digesteur. Ce changement peut être expliqué par la variation de la composition du substrat d'alimentation qui est constitué dans ce cas d'un volume de boues et d'une fraction des déchets solides dont la composition et les caractéristiques sont variables au jour le jour.

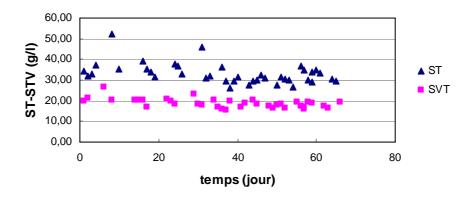


Figure (IV.55: Variation de la concentration des solides totaux et volatils

#### • L'alcalinité

La figure (IV.56) montre la variation de la concentration de l'alcalinité à pH 6 et pH 4 dans le digesteur. Il peut être constaté que les valeurs de l'alcalinité sont quasi-stables aux deux points de pH avec une différence presque constante entre les deux courbes d'alcalinité ce qui implique que la concentration des AGV présents dans le digesteur est presque constante. Par conséquent, Le processus est stable.

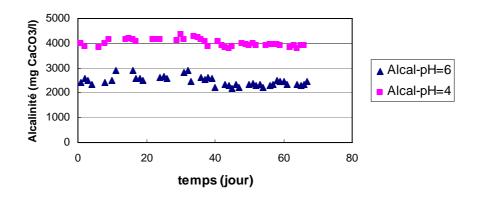


Figure IV.56: Variation de l'alcalinité dans le digesteur

#### • Demande chimique en oxygène (DCO)

La figure (IV.57) présente la variation de la concentration de la demande chimique en oxygène dans le digesteur. Il peut être remarqué une stabilisation des concentrations durant le déroulement du processus.

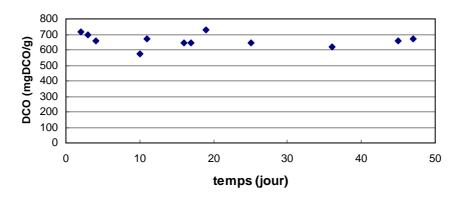


Figure IV.57: Variation de la demande chimique en oxygène

#### • Acides gras volatils (AGV)

D'après la figure (IV.58), il peut être constaté qu'il y a une élévation de la concentration des acides gras produits par comparaison au cas précédent (phase mésophile), cette dernière peut être expliqué par l'augmentation de la température qui accélère par la suite les cinétiques des différents phénomènes composant le processus, mais cette élévation reste toujours loin de la valeur critique qui cause une rupture du système.

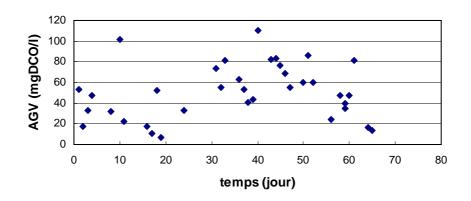


Figure IV.58: Variation de la concentration des acides gras volatils

#### • Volume et composition du biogaz

La figure (IV.59) présente la variation du volume du biogaz produit, cette figure montre qu'il y a vraiment une diminution suivie d'une augmentation du biogaz, d'après la variation des différents paramètres de contrôle du processus, il peut être avancé que cette variation n'est pas critique pour le déroulement du processus, et il peut s'autoréguler rapidement. La variation du volume de biogaz est liée à une rupture ou à un changement de la composition de l'influent du digesteur. De plus, dans ce cas, une augmentation particulière de l'OLR a été considérée dans un but d'améliorer le volume de déchets traité. De même la figure IV.60 présente la composition du biogaz en méthane et dioxyde de carbone, ou il peut être constaté que les pourcentages sont de l'ordre de 61 et 39% respectivement.

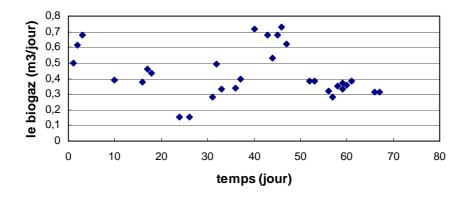


Figure IV.59: Variation du volume du biogaz

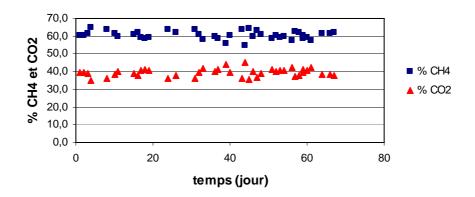


Figure IV.60: Variation de la composition du biogaz

#### • Production spécifique du biogaz (PSG)

La figure (IV.61) représente la variation de la production spécifique de biogaz dans le digesteur. L'interprétation développée pour le volume de biogaz reste valable dont les résultats sont représentés sur la figure (IV.59).

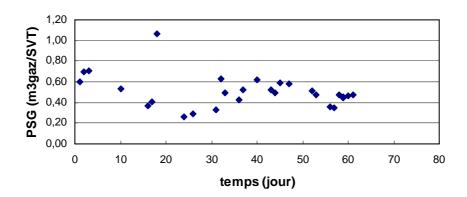


Figure IV.61: Variation de la production spécifique en biogaz

#### • Taux de la production du biogaz (TPG)

La figure (IV.62) représente la variation du taux de biogaz produit dans le digesteur. Leur interprétation est similaire à celle présenté pour le biogaz. Le taux de production moyen de gaz est de l'ordre de 0,96 m<sup>3</sup>/m<sup>3</sup>.jour, avec des pics de 1,61 m<sup>3</sup>/m<sup>3</sup>.jour indiquant ainsi une augmentation de la capacité de traitement des déchets par le digesteur.

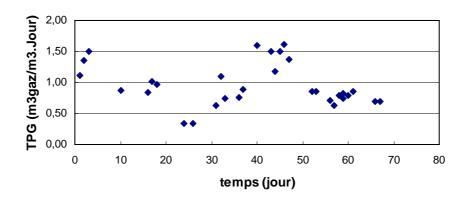


Figure IV.62: Variation du taux de production du biogaz

#### • L'azote organique et ammoniacal

Les deux figures (IV.63, et IV.64) présentent la variation de l'azote organique et ammoniacal dans le digesteur successivement. Ces deux figures indiquent que le fonctionnement du digesteur est stable.

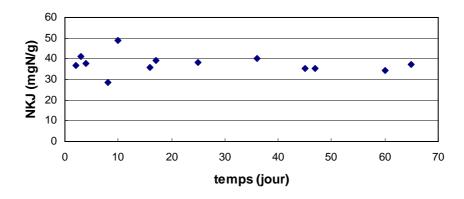


Figure IV.63: Variation de la concentration en azote organique

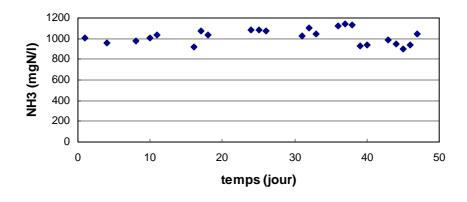


Figure IV.64: Variation de la concentration en azote ammoniacal

#### • Le phosphore total

La figure (IV.65) montre la variation de la concentration du phosphore total dans le digesteur, Les valeurs de concentration rencontrée sont loin des limites critiques.

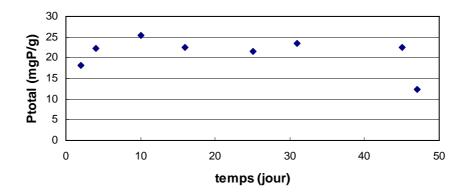


Figure IV.65: Variation de la concentration du phosphore total

#### • Le sulfure d'hydrogène

La figure (IV.66) montre la variation de la concentration du sulfure d'hydrogène dans le biogaz, il peut être remarqué que la concentration du sulfure d'hydrogène commence élevée 900 ppm suivi d'une diminution pour s'établir à une concentration 300 ppm. Cette variation est probablement liée aux caractéristiques du substrat et à la manière de l'alimentation.

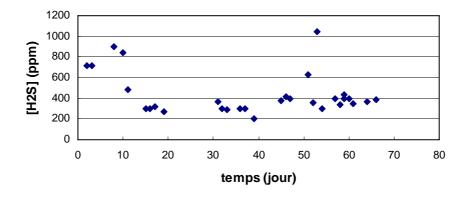


Figure IV.66: Variation de la concentration en sulfure d'hydrogène

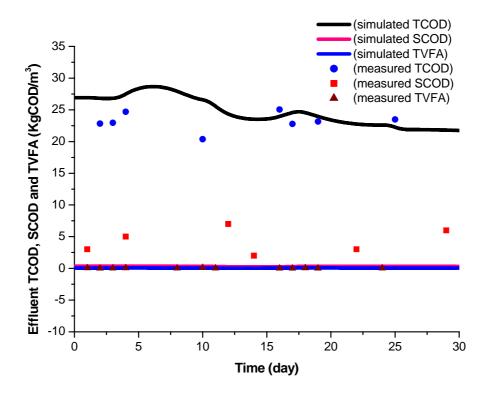
### b). Présentation des résultats de la simulation de la co-digestion (boues + déchets) (cas thermophile)

#### • Simulation de la demande chimique en oxygène (total et soluble)

Concernant la simulation de la demande chimique en oxygène total et soluble (DCOT, DCOS), et les acides gras volatils totaux (AGV), après estimation des paramètres de désintégration et d'hydrolyse du substrat, il peut être constaté que les résultats de la simulation sont en accord avec les résultats expérimentaux (voir figure IV.67).

Cependant, pour la DCOS les résultats de la simulation sont sous-estimés par apport aux résultats expérimentaux. Ceci peut être expliqué par le fait que la répartition du substrat entre protéines, carbohydrate et lipides n'a pas été déterminée, mais des pourcentages par défaut fournis par le model ADM1 ont été utilisées.

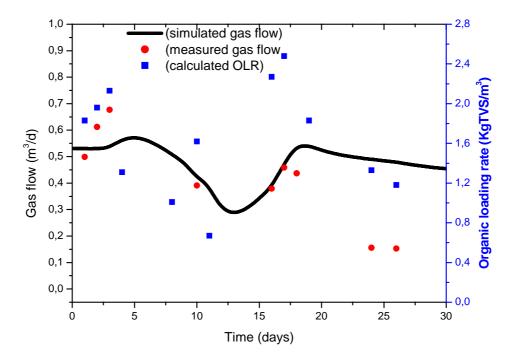
Les résultats des AGVT indiquent la stabilité du digesteur et ils sont en accord avec les résultats expérimentaux.



**Figure IV.67** : Comparaison des résultats expérimentaux et simulation de la DCOT, DCOS et les AGVT

#### • Simulation du volume du biogaz produit

La figure IV.68, montre la variation des résultats simulés et expérimentaux du volume total de biogaz produit avec le temps, qui dépend de la nature, la composition et la biodégradabilité des solides. Dans ce cas la charge massique fluctue comme montré par l'OLR, il faut noter que dans ces expériences notre objectif était, entre autres, d'augmenter l'OLR jusqu'aux limites pratiques du système afin de traiter la plus grande quantité de déchets cependant il était difficile de maintenir ce dernier constant. Par conséquent ces variations influencent le comportement du volume de biogaz produit. Les limitations structurales de l'ADM1 impliquent que la production simulée de gaz suit un chemin moyen; donc des données simulées sont partiellement confondues avec les valeurs expérimentaux.

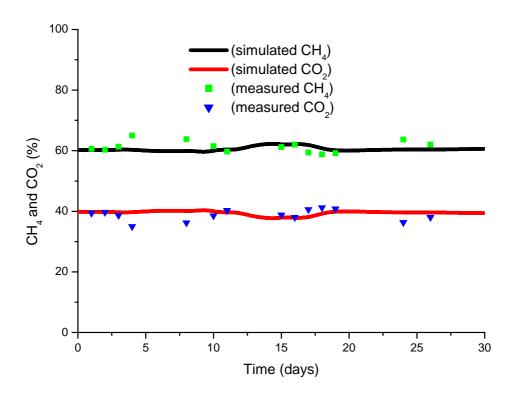


**Figure IV.68:** Comparaison des résultats expérimentaux et simulation du Volume de biogaz et le taux de la charge organique

#### • Simulation de la composition du biogaz produit

La figure IV.69 montre les résultats expérimentaux et simulés de la production de biogaz qui se compose principalement de méthane et de dioxyde de carbone et un faible pourcentage d'hydrogène. Il peut être noté que les résultats de la simulation sont en accords avec les résultats expérimentaux.

Et donc, ces résultats prouvent que le réacteur présente une stabilité du point de vue de composition de gaz.



**Figure IV.69** : Comparaison des résultats expérimentaux et de la simulation du % de CO<sub>2</sub> et CH<sub>4</sub>

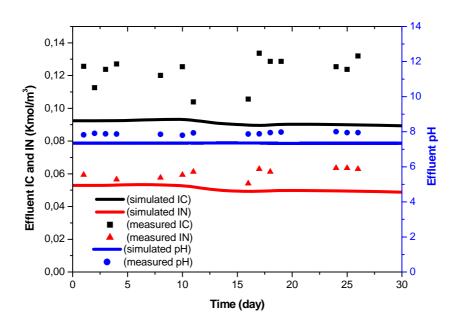
#### • Simulation du carbone inorganique, de l'azote inorganique et du pH

Pour mieux voir ce qui se passe dans le système, le carbone (CI) et l'azote inorganiques (NI) ainsi que le pH ont été représentés sur la même figure IV.70.

Le pH étant égale approximativement à 8, le CI représente alors l'alcalinité vu que la forme prédominante des carbonates est le bicarbonate (HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>). Il faut souligné que toute variation de l'alcalinité serait du au processus de neutralisation des AGV, s'il y a accumulation. Cependant, l'alcalinité bicarbonatée (AB) ou le CI sont plus sensibles à l'accumulation des AGV que le pH et donc plus fiables comme indicateur de

l'accumulation des AGV [141]. Cependant, Il serait intéressant de lier la variation du AB aux AGV. Du point de vue simulation l'ADM1 ne montre pas les fluctuations mais plutôt une tendance moyenne. Les résultats expérimentaux sont sous-estimés par le modèle (voir figure IV.70) Ceci peut également être dû aux valeurs des constantes cinétiques. Par contre les résultats simulés de l'azote inorganique se rapprochent relativement des résultats expérimentaux.

De même Les résultats de pH se rapprochent également de ceux simulés par l'ADM1, ils sont cependant, par rapport aux variations de BA (figure IV.70). Comme variable de contrôle, le BA est plus sensible et fiable que le pH, et donc il peut être employé comme paramètre de contrôle lors du fonctionnement des digesteurs anaérobies.



**Figure IV.70** : Comparaison des résultats expérimentaux et de la simulation du carbone inorganique, l'azote inorganique et du pH

#### c) Présentation du bilan de matière de la co-digestion (cas thermophile)

La figure (IV.71) présente la variation des différents débits massiques entrants et sortants du digesteur. En se basant sur ces bilans, les erreurs commises peuvent être estimées et elles sont représentées dans le tableau récapitulatif (IV.4). Il faut noter que l'erreur liée au phosphore dépasse les 10 % et ceci peut être expliqué par le fait que la forme orthophosphate, soluble, PO<sub>4</sub><sup>-</sup> n'a pas été dosée.

Si le volume du biogaz produit est calculé, en tenant compte de la fraction des SVT éliminée. Une production spécifique de 1'ordre de 0,9 m<sup>3</sup><sub>biogaz</sub>/Kg SVT est obtenue, ce niveau de valeur est supérieur à celui rapporté par la littérature qui est de 0,8 m<sup>3</sup><sub>biogaz</sub>/Kg SVT [140].

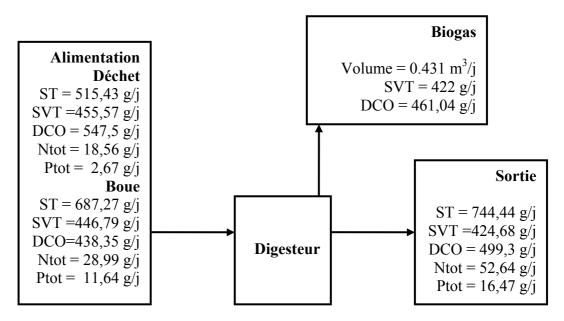


Figure IV.71: Bilan de matière pour le digesteur anaérobie (T=55°C, Boues + déchets)

**Tableau IV.4**: Bilan autour du digesteur (co-digestion, T=55°C)

	Entrée	Sor	tie	Diff(in-out)	E (%)
Paramètres	Influent	Effluent	Biogaz		
ST déchet (g/j)	515,43	744,45	422,00	36,26	3,01
ST boue (g/j)	687,27	744,43	422,00	30,20	3,01
SVT déchet (g/j)	455,57	424,69	422,00	<i>55 (</i> 0	6,17
SVT boue (g/j)	446,80	424,09		55,68	0,17
DCO déchet (g/j)	547,50	499,30	461,04	25,51	2,59
DCO boue (g/j)	438,35	499,30		25,51	2,39
Ntot déchet (g/j)	18,56	52,64		5,08	10,68
Ntot boue (g/j)	29,00	32,04		3,08	10,00
Ptot déchet (g/j)	2,67	16,47		2,15	15,02
Ptot boue (g/j)	11,65	10,47		2,13	15,02

#### IV.4 Comparaison entre les quatre cas de la digestion anaérobie étudiés

Les données, des quatre cas de la digestion anaérobie étudiés, ont été obtenues à l'état stationnaire, la comparaison peut alors se faire en considérant l'influence de la température et de la nature de la digestion (digestion et co-digestion) sur les différents paramètres de fonctionnement.

Tableau IV.5: Tableau comparatif des Paramètres de fonctionnement

processus	Température (°C)					
D.A. Mésophile, HRT 20d	35	0,0789	0,18	0,14	24,09	19,75
D.A Thermopile, HRT 20d	55	0,177	0,39	0,33	22,05	31,04
Co.D.A Mésophile , HRT 27d	35	606	606 0,296 0,31		29,16	30,42
Co.D.A Termophile, HRT 20d	55	0,96	0,96	0,51	49,35	52,93

Le tableau IV.5 présente les différents paramètres de fonctionnement de la (co) digestion anaérobie dans les conditions mésophiles et thermophiles. Il faut noter, toutefois, que l'étude de la co-digestion mésophile a été réalisée dans un digesteur à l'échelle industrielle de volume 2000 m3. Le volume de biogaz produit diffère énormément. Ce paramètre ne peut, donc, être utilisé que pour la comparaison des autres cas de digestion. Par ailleurs, les autres paramètres considérés peuvent être utilisés pour la comparaison de tous les cas de digestion anaérobies étudiés.

Dans la suite du texte il sera procédé à la comparaison de chaque paramètre. Il faut cependant souligné que la complexité du processus de digestion anaérobie ne peut être apprécié que si la comparaison se fait d'une manière globale.

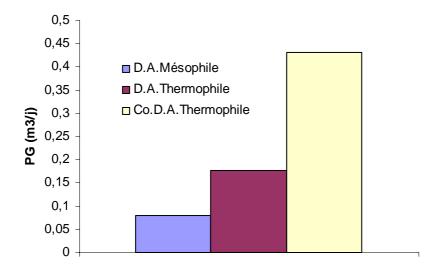


Figure IV.72 : Comparaison de la production en biogaz

La figure IV.72 représente les valeurs moyennes de la production journalière de biogaz, pour les trois cas de digestion. La co-digestion thermophile donne les meilleurs résultats. Bien que la température a un effet certain sur la production de biogaz, il reste cependant tout relatif par rapport à l'effet de l'ajout des déchets solides. Vu que ces derniers contiennent un fort pourcentage de matière organique.

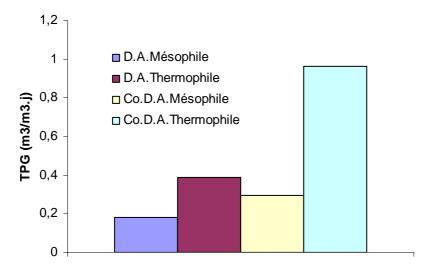


Figure IV.73: Comparaison du taux de production en biogaz

L'utilisation du TPG permet d'inclure dans la comparaison le digesteur industriel. Ces résultats confirment que l'effet combiné de la température et des déchets solides améliore considérablement le taux de production de biogaz. De plus la co-digestion thermophile assure le meilleur résultat, comme montré sur la figure IV.73. La production spécifique de biogaz PSG représentée sur la figure IV.74 montre également que la co-digestion

thermophile donne les meilleurs résultats. En effet, ce paramètre, PSG, est lié directement à la biodégradabilité du substrat et à l'attitude du processus. Le passage des conditions mésophiles aux conditions thermophiles, pour les boues seules fait passer ce paramètre de 0.14 à 0.33 et pour les boues mélangées aux déchets solides de 0.31 à 0.51. L'ajout des déchets solides pour le cas mésophile fait passer ce paramètre de 0.14 à 0.31 et pour le cas thermophile de 0.33 à 0.51 L'effet combiné de la température et des déchets solides fait passer le PSG de 0.14 à 0.51.

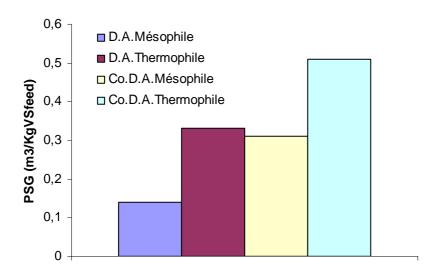


Figure IV.74 : Comparaison de la production spécifique en biogaz

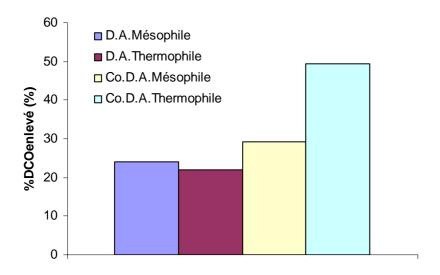


Figure IV.75 : Comparaison du pourcentage en DCO réduit

La figure IV.75 représente la comparaison de l'abattement de la DCO dans les différents cas étudiés. L'abattement de la DCO passe de 24% dans les conditions mésophiles avec les boues seules à 49,35% pour le cas thermophile avec les boues mélangées aux déchets. De même pour les solides volatiles SVT, la co-digestion thermophile donne le meilleur pourcentage d'élimination, 52,93%, comme présenté au tableau IV.5. En tant que système de traitement la co-digestion anaérobie en phase thermophile permet d'atteindre des rendements d'élimination importants de même que la production spécifique de gaz. Il faut souligner que le passage de la phase mésophile à la phase thermophile améliore les cinétiques de digestion et ainsi augmenter la capacité de traitement d'un volume de digestion donné. L'ajout de déchets solides contribue à augmenter la matière organique biodégradable dans le volume de digestion.

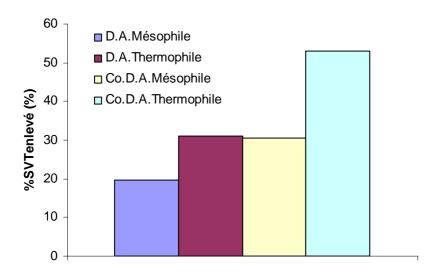


Figure IV.76 : Comparaison du pourcentage en SVT réduit

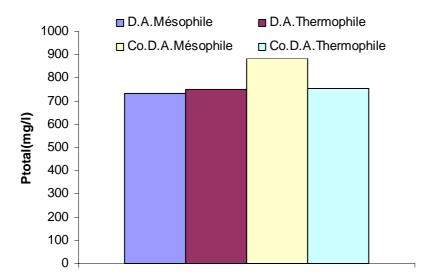


Figure IV.77: Comparaison de concentration en phosphore

Par contre les concentrations des nutriments dans l'effluent des quatre cas de la digestion étudiés restent généralement invariables (figure IV.77).

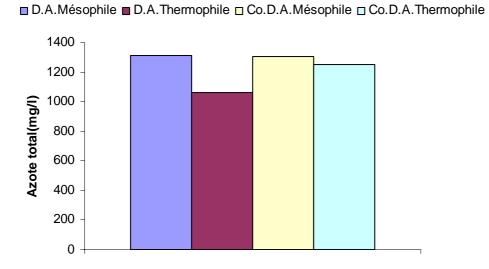


Figure IV.78 : Comparaison de la concentration en azote total

La même observation peut être énoncée pour l'azote organique total qui reste stable avec une valeur autour 1100 mg/l comme représentée sur la figure IV.78.

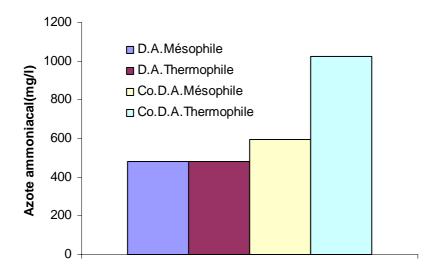


Figure IV.79 : Comparaison de la concentration en azote ammoniacal

Dans le cas de l'azote ammoniacal et contrairement à l'azote organique, d'après la figure IV.79, on remarque clairement l'incrémentation de la concentration entre le cas mésophile et le cas le la co-digestion thermophile. Mais la concentration reste invariable dans les trois cas (digestion mésophile et thermophile plus la co-digestion mésophile).

## CONCLUSION

GENERALE

#### **CONCLUSION GENERALE**

Dans le contexte actuel de l'augmentation de la production de déchets, la digestion anaérobie et la valorisation du biogaz ainsi produit, apparaissent comme des solutions d'avenir pour le traitement des déchets dans un esprit de développement durable.

Dans cette recherche l'intérêt est porté sur l'étude du processus de digestion anaérobie des déchets solides et des boues ainsi que l'optimisation de ce dernier afin de prendre en charge un taux élevé de déchets solides en contrôlant des différents paramètres de stabilité du digesteur tels que le pH, l'alcalinité, les AGV..., ainsi que la mesure du taux spécifique de production de biogaz.

Cette étude est organisée selon deux parties : une expérimentale et l'autre simulation.

Au début de la phase expérimentale, le suivi des paramètres de stabilité du processus de digestion anaérobie des boues seules à la phase mésophile (37°C) a montré généralement un bon déroulement du processus avec un taux spécifique de production de biogaz (TSPG) de l'ordre de 0.15 m<sup>3</sup>/Kg SVT

Dans la phase thermophile (55°C) et avec le même type de substrat (boues seules), le processus de digestion anaérobie a exhibé une bonne stabilité avec une amélioration du taux spécifique de production de biogaz (TSPG) qui est de 0.3 m<sup>3</sup>/Kg SVT.

L'ajout de déchets solides organiques aux boues d'épuration même en phase mésophile a montré une amélioration significative du taux spécifique de production de biogaz (TSPG) qui est passé à 0.4 m³/Kg SVT. Ce même taux devient de l'ordre 0.51 m³/Kg SVT quand les conditions de fonctionnement sont en phase thermophiles. Il devient clair que la codigestion anaérobie en phase thermophile présente de meilleures performances que les autres cas étudiés. Toutefois les fluctuations des paramètres de stabilité, bien que dans la plage de stabilité admise, indiquent un dépassement momentané de cette plage qui sont, cependant, auto équilibrés. Il a été démontré que l'utilisation de la alcalinité pour le contrôle de la stabilité de la digestion anaérobie est plus indiquée que le pH. Bien que ce dernier peut être mesuré en ligne.

L'utilisation de l'ADM1 dans la simulation de la demande chimique en oxygène total et dissous (DCOT, DCOS), le volume de biogaz produit ainsi que sa composition, la concentration des AGV, le pH, le carbone inorganique ainsi que l'azote inorganique pour les différents cas de figures étudiés a donné en général de bons résultats.

En effet, concernant la DCO, les résultats de la simulation obtenus sont acceptables et se concordent généralement avec les résultats expérimentaux. Toutefois, pour le volume de biogaz et les AGV, les résultats de la simulation et de l'expérimental ont la même allure avec une différence d'une configuration à l'autre.

Pour le pH, les résultats de la simulation se concorde très biens avec les résultats expérimentaux. Néanmoins, pour le carbone inorganique et le l'azote inorganique, les résultats sont variables d'une configuration à l'autre, avec une surestimation ou sous-estimation des résultats simulés par rapport aux résultats expérimentaux.

La fiabilité des résultats expérimentaux a été testée en procédant à l'élaboration d'un bilan massique autour du digesteur aérobie et cela pour le carbone, l'azote et le phosphore. Les résultats sont généralement bons et l'erreur obtenue ne dépasse guère les 10%.

# REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

#### REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] Bagge, E., Sahlström, L. & Albihn, A. "The effect of hygienic treatment on the microbial flora of biowaste at biogas plants" Water Researche 39, 4879-4886. (2005),
- [2] Béchard, G., Bisaillon, J.G., Beaudet, R. & Sylvestre, M. "Degradation of phenol by a bacterial consortium under methanogenic conditions" Canadian Journal of Microbiology 36, 573-578 (1990).
- [3] Chouari, R., Le Paslier, D., Daegelen, P., Ginestet, P., Weissenbach, J. & Sghir, A. "Novel predominant archaeal and bacterial groups revealed by molecular analysis of an anaerobic sludge digester" Environmental Microbiology 7, 1104-1115 (2005).
- [4] Degrémont. « Mémento technique de l'eau, 9<sup>eme</sup> Edition, Tome 1 et 2, Editions Lavoisier, Paris. (1989).
- [5] Debosz, K., Petersen, S.O., Kure, L.K. & Ambus, P. "Evaluating effects of sewage sludge and household compost on soil physical, chemical and microbiological properties". Applied Soil Ecology 19, 237-248 (2002).
- [6]. Ejlertsson, J., Johansson, E., Karlsson, A., Meyerson, U. & Svensson, B.H. "naerobic degradation of xenobiotics by organisms from municipal solid waste under landfilling conditions" Antonie Van Leeuwenhoek International Journal of General and Molecular Microbiology 69, 67-74 (1996).
- [7] Gijzen, H.J. "Anaerobic digestion for sustainable development: A natural approach" Water Science and Technology 45, 321-328 (2002).
- [8]. McCarty, P.L. "The development of anaerobic treatment and its future" Water Science and Technology 44, 149-156 (2001).
- [9] Ahring, B.K. 2003. "Perspectives for anaerobic digestion". In Advances in biochemical engineering/biotechnology Biomethanation I. Edited by B.K. Ahring. Springer. Berlin. pp. 1-30 (2003).
- [10] Suh, Y. J. et Roussaux, P. "An LCA of alternative wastewater sludge treatment scenarios", Resources, Conservation and Recycling, 35, 191-200 (2002).
- [11] OTV. "Traiter et valoriser les boues". Ouvrage collectif n°2, Editions Lavoisier, Cachan (1997).
- [12] Mata-Alvares, J. "Biomethanization of the organic fraction of municipal solid wastes" IWA publishing, UK, pp 42 (2003).

- [13] Bitton, G. Wastewater microbiology, Wiley-Liss Editor, New York (1994).
- [14] Trably, E. Etude et optimisation de la biodégradation d'Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAPs) et de Polychlorobiphényls (PCBs) au cours de la digestion anaérobie et aérobie de boues urbaines contaminées, Génie des procédés, Université Montpellier II, Montpellier, 280 p (2002).
- [15] Moletta, R. « La digestion anaérobie : du plus petit au plus grand », Biofutur, janvier, pp. 16-25 (1993).
- [16] Edeline, F. « L'épuration biologique des eaux. Théorie & technologie des réacteurs » CEDEBOC Editeur, Paris (1997).
- [17] Moletta, R. « Procédés biologiques anaérobies, Dans Gestion des problèmes environnementaux dans les industries agroalimentaires » Technique et documentation Editions Lavoisier, Paris (2002).
- [18] Thiele, J. H. "Mixed-Culture Interactions in Methanogenesis, In Mixed-Culture in Biotechnology" McGraw-Hill, Inc., New York (1991).
- [19] Batstone, D. J., Keller, J., Angelidaki, I., Kalyuzhny, S. V., Pavlostathis, S. G., Rozzi, A., Sanders, W. T. M., Siegrist, H. and Vavilin, V. A. "The IWA Anaerobic digestion model no 1. (ADM1)" Water Science and Technology, 45, (10), 65-73 (2002).
- [20] Kaseng, K., Ibrahim, K., Paneerselvam, S. V. and Hassan, R. S. "Extracellular enzyme and acidogen profiles of a saboratory-scale two-phase anaerobic digestion system" Process Biochemistry, 27, 43-47 (1992).
- [21] Parawira, W., Murto, M., Read, J. S. and Mattiasson, B. "Profile of hydrolases and biogas production during two-stage mesophilic anaerobic digestion of solid potato waste" Process Biochemistry, 40, (9), 2945-2952 (2005).
- [22] Batstone, D. J., Keller, J., Angelidaki, I., Kalyuzhny, S. V., Pavlostathis, S. G., Rozzi, A., Sanders, W. T. M., Siegrist, H. and Vavilin, V. A. "Anaerobic digestion model No. 1 (ADM1)" IWA Publishing, London, UK (2002b).
- [23] Chyi, Y. T. and Dague, R. R. "Effects of particulate size in anaerobic acidogenesis using cellulose as a sole carbon source" Water Environment Research, 66, (5), 670-678 (1994).
- [24] Batstone, D. J., Keller, J., Newell, R. B. and Newland, M. "Modelling anaerobic degradation of complex wastewater I: Model development" Bioresource Technology, 75, 67-74 (2000).
- [25] Converse, A. O. and Optekar, J. D. A synergistic kinetics model for enzymatic cellulose hydrolysis compared to degree-of-synergism: Experimental Results. Biotechnology and Bioengineering, 42, (1), 145-148 (1993).
- [26] Sanders, W. T. M., Geerink, M., Zeeman, G. and Lettinga, G. "Anaerobic hydrolysis kinetics of particulate substrates" Water Science and Technology, 41, (3), 17-24 (2000).

- [27] Vavilin, V. A., Rytov, S. V. and Lokshina, L. Y. (1996) A description of hydrolysis kinetics in anaerobic degradation of particulate organic matter. Bioresource Technology, 56, (2-3), 229-237 (1996).
- [28]. Pavlostathis, S. G. and Giraldo-Gomez, E. "Kinetics of anaerobic treatment: A critical review" Critical Reviews in Environmental Control, 21, 411-490 (1991).
- [29] Angelidaki, I. and Ahring, B. K. "Effect of the clay mineral bentonite on ammonia inhibition of anaerobic thermophilic reactors degrading animal waste". Biodegradation, 3, 409-414 (1993).
- [30] Balk, M., Weijma, J. & Stams, A.J.M. "Thermotoga lettingae sp nov., a novel thermophilic, methanol-degrading bacterium isolated from a thermophilic anaerobic reactor" International Journal of Systematic and Evolutionary Microbiology 52, 1361-1368 (2002).
- [31] Vavilin, V. A., Lokshina, L. Y., Rytov, S. V., Kotsyurbenko, O. R., Nozhevnikova, A. N. and Parshina, S. N. "Modelling methanogenisis during anaerobic conversion of complex organic matter at low temperatures. Water Science and Technology, 36, (6-7), 531-538 (1997).
- [32] Björnsson, L., Murto, M., Jantsch, T. G. and Mattiasson, B. "Evaluation of new methods for the monitoring of alkalinity, dissolved hydrogen and the microbial community in anaerobic digestion" Water Research, 35, (12), 2833-2840 (2001).
- [33] Ramsay, I. R. and Pullammanappallil, P. "Protein degradation during anaerobic wastewater treatment: Derivation of stoichiometry" Biodegradation, 12, (4), 247-257 (2001).
- [34] Dolfing, J. "Acetogenesis. p.417-442, In: Zehnder, A. J. B. (ed.) Biology of Anaerobic Microorganisms" John Wiley & Sons, New York (1988).
- [35] Angelidaki, I. and Ellegaard, L. "Anaerobic digestion in Denmark: Past, present and future" p.129-138, In: Anaerobic digestion for sustainability in waste (water) treatment and reuse. Proceedings of 7th FAO/SREN-Workshop, 19-22 Mai Moscow, Russia (2002).
- [36] Rodriguez, J., Kleerebezem, R., Lema, J. M. and Van Loosdrecht, M. C. M. "Modeling product formation in anaerobic mixed culture fermentations" Biotechnology and Bioengineering, 93, (3), 592-606. 45 (2006).
- [37] Mattiasson, B. "Anaerobic digestion generates fatty acids" Industrial Bioprocessing, 26, (6), 8-9 (2004).
- [38] Ren, N., Wang, B. and Huang, J. H. "Ethanol-type fermentation from carbohydrate in high rate acidogenic reactor" Biotechnology and Bioengineering, 54, (5), 428-433 (1997).
- [39] Horiuchi, J., Shimizu, T., Kanno, T. and Kobayashi, M. "Dynamic behavior in response to pH shift during anaerobic acidogenesis with a chemostat culture" Biotechnology Techniques, 13, 155-157 (1999).

- [40] Thauer, R. K., Jungermann, K. and Decker, K. "Energy conservation in chemotrophic anaerobic bacteria" Bacteriological Reviews, 41, (1), 100-180 (1977).
- [41] Klass, D. L. "Methane from Anaerobic Fermentation" Science, 223, (4640), 1021-1028 (1984)
- [42] Schink, B. Energetics of syntrophic cooperation in methanogenic degradation. Microbiology and Molecular Biology Reviews, 61, (2), 262-280 (1997).
- [43] Lokshina, L. Y. and Vavilin, V. A. "Kinetic analysis of the key stages of low temperature methanogenesis" Ecological Modelling, 117, (2-3), 285-303 (19999.
- [44] Mathiot, S., Escoffier, Y., Ehlinger, F., Couderc, J. P., Leyris, J. P. and Moletta, R. "Control parameter variations in an anaerobic fluidised bed reactor subject to organic shockloads" Water Science and Technology, 25, (7), 93-101 (1992).
- [45] McHugh, S., Carton, M., Mahony, T. and O'Flaherty, V."Methanogenic population structure in a variety of anaerobic bioreactors" FEMS Microbial Ecology, 219, (2), 297-304 (2003).
- [46] Nielsen, H. B., Mladenovska, Z., Westermann, P. and Ahring, B. K. "Comparison of twostage thermophilic (68oC/55°C) anaerobic digestion with one-stage thermophilic (55°C) digestion of cattle manure" Biotechnology and Bioengineering, 86, 291-300 (2004).
- [47] Münch, E. V. and Greenfield, P. F. "Estimating VFA concentrations in prefermenters by measuring pH" Water Research, 32, (8), 2431-2441 (1998).
- [48] Neyens, E. and Baeyens, J. (2003) A review of thermal sludge pre-treatment processes to improve dewaterability. Journal of Hazardous Materials, B98, 51-67
- [49] Thauer, R. K., Jungermann, K. and Decker, K. "Energy conservation in chemotrophic anaerobic bacteria". Bacteriological Reviews, 41, (1), 100-180 (1977).
- [50] Pagilla, K. R., Kim, H. and Cheunbarn, T. "Aerobic thermophilic and anaerobic mesophilic treatment of swine waste". Water Research, 34, (10), 2747-2753 (2000).
- [51] Oles, J., Dichtl, N. and Niehoff, H. "Full scale experience of two stage thermophilic/mesophilic sludge digestion" Water Science and Technology, 36, (6-7), 449-456 (1997).
- [52] Pauss, A., Andre, G., Perrier, M. and Guiot, S. R. "Liquid-to-gas mass transfer in anaerobic process: Inevitable transfer limitations of methane and hydrogen in the biomethanaton process" Applied and Environmental Microbiology, 56, (6), 1636-1644 (1990).
- [53] Puñal, A., Palazzotto, L., Bouvier, J. C., Conte, T. and Steyer, J.-P. Automatic control of volatile fatty acids in anaerobic digestion using a fuzzy logic based approach. Water Science and Technology, 48, (6), 103-110 (2003).

- [54]. Stams, A. J. M., Plugge, C. M., De Bok, A. F. M., Van Houten, B. H. G. W., Lens, P., Dijkman, and Weijma, J. "Metabolic interactions in methanogenic and sulfate-reducing ioreactors" Water Science and Technology, 52, (1), 13-20 (2005)
- [55] Fey, A. and Conrad, R. "Effect of temperature on carbon and electron flow and on the archaeal community in methanogenic rice field soil" Applied and Environmental Microbiology, 66, 4790-4797 (2000)
- [56] McHugh, S., Carton, M., Mahony, T. and O'Flaherty, V. "Methanogenic population structure in a variety of anaerobic bioreactors" FEMS Microbial Ecology, 219, (2), 297-304 (2003).
- [57] Murto, M. "Anaerobic Digestion: Microbial ecology, improved operational design and process monitoring" Ph.D. dissertation, Department of Biotechnology, Lund University, Sweden . (2003).
- [58] Schink, B. "Synergistic interactions in the microbial world" Antonie van Leeuwenhoek, 81, 257-261 (2002).
- [59] Kotsyurbenko, O. R. "Trophic interactions in the methanogenic microbial community of low-temperature terrestrial ecosystems" FEMS Microbial Ecology, 53, (1), 3-13 (2005)
- [60] Petersen, S. P. and Ahring, B. K. "Acetate oxidation in thermophilic anaerobic sewage sluge digester: the importance of non-aceticlastic methanogenesis of acetate" FEMS Microbial Ecology, 86, 149-158 (1991).
- [61] Zinder, S. H. and Korch, M. "Non-aceticlastic methanogenesis from acetate: Acetate oxidation by a thermophilic syntrophic coculture" Archieves of Microbiology, 138, 263-272 (1984).
- [62] Lepistö, R. and Rintala, J. "Kinetics and characteristics of 70 degreesC, VFA-grown, UASB granular sludge" Applied Microbiology and Biotechnology, 52, (5), 730-736 (1999).
- [63] Schnurer, A., Schink, B. and Svensson, B. H. "Clostridium ultunense sp. nov., a Mesophilic bacterium oxidizing acetate in syntrophic association with a hydrogenotrophic methanogenic bacterium" International Journal of Systematic Bacteriology, 46, (4), 1145-1152 (1996).
- **[64]** Kotsyurbenko, O. R., Glagolev, M. V., Nozhevnikova, A. N. and Conrad, R. "Competition between homoacetogenic bacteria and methanogenic archaea for hydrogen at low temperature" FEMS Microbial Ecology, 38, (153), 159 **(2001)**.
- [65] Borja, R., Sanchez, E. and Weiland, P. "Influence of ammonia concentration on thermophilic anaerobic digestion of cattle manure in upflow anaerobic sludge blanket (UASB) reactors" Process Biochemistry, 31, (5), 477-483 (1996).
- [66] Sung, S. and Liu, T. "Ammonia inhibition on thermophilic aceticlastic methanogens" Water Science and Technology, 45, (10), 113-120 (2002).
- [67] Schnurer, A., Houwen, F. P. and Svensson, B. H. "Mesophilic syntrophic acetate

- oxidation during methane formation by a triculture at high ammonium concentration". Archieves of Microbiology, 162, 70-74 (1994).
- [68] Schnurer, A., Zellner, G. and Svensson, B. H. "Mesophilic syntrophic acetate oxidation during methane formation in biogas reactors" FEMS Microbial Ecology, 29, (3), 249-261 (1999).
- [69] McMahon, K. D., Zheng, D., Stams, A. J. M., Mackie, R. I. and Raskin, L. "Microbial population dynamics during start-up and overload conditions of anaerobic digesters treating municipal solid waste and sewage sludge" Biotechnology and Bioengineering, 87, (7), 823-834 (2004).
- [70] Hansen, K. H., Ahring, B. K. and Raskin, L. "Quantification of syntrophic fatty acid-β-oxidizing bacteria in a mesophilic biogas reactor by oligonucleotide probe hybridization" Applied and Environmental Microbiology, 65, (11), 4767-4774 (1999).
- [71] Karakashev, D., Batstone, D. J. and Angelidaki, I. "Influence of environmental conditions on methanogenic compositions in anaerobic biogas reactors" Applied and Environmental Microbiology, 71, 331-338 (2005).
- [72]. Schmidt, J. E., Mladenovska, Z., Lange, M. and Ahring, B. K. "Acetate conversion in anaerobic biogas reactors: Traditional and molecular tools for studying this important group of anaerobic microorganisms" Biodegradation, 11, 359-364 (2000).
- [73] Pind, P. F., Angelidaki, I., Ahring, B. K., Stamatelatou, K. and Lyberatos, G. "Monitoring and control of anaerobic reactors" p.135-182, In: Ahring, B. K. (ed.) Biomethanation II. Springer, Berlin (2003).
- [74] Lettinga, G., Rebac, S., Parshina, S., Nozhevnikova, A., Van Lier, J. and Stams, A. J. M. "High-rate anaerobic treatment of wastewater at low temperatures" Applied and Environmental Microbiology, 65, (4), 1696-1702 (1999).
- [75] Lepistö, R. and Rintala, J. "The effect of extreme temperatures (70-80°C) on the effluent quality and sludge characteristics of UASB reactors" Water Science and Technology, 36, (6-7), 325-332 (1997).
- [76] Tafdrup, S. "Viable energy production and waste recycling from anaerobic digestion of manure and other biomass" Biomass and Bioenergy, 9, (1-5), 303-314 (1995).
- [77] Gossett, J. M. and Belser, R. L. "Anaerobic digestion of waste activated sludge" Journal of Environmental Engineering ACSE, 108, 1101-1120 (1982).
- [78] Moller, H. B., Sommer, S. G. and Ahring, B. K. "Methane productivity of manure, straw and solid fraction of manure" Biomass and Bioenergy, 26, 485-495 (2004).
- [79] Kayhanian, M. and Rich, D. "Pilot-scale high solids thermophilic anaerobic digestion of municipal solid waste with an emphasis on nutrient requirements" Biomass and Bioenergy, 8, (6), 433-444 (1995).

- [80] Kashyap, D. R., Dadhich, K. S. and Sharma, S. K. "Biomethanation under psychrophilic conditions: a review" Bioresource Technology, 87, 147-153(2003).
- [81] Pfeffer, J. T. "Temperature effects on anaerobic fermentation of domestic refuse" Biotechnology and Bioengineering, 16, 771-787 (1974).
- [82] Van Lier, J. B. "Thermophillic anaerobic wastewater treatment; Temperature aspects and process stability" Ph.D. dissertation, Wageningen Agricultural University, Wageningen, The Netherlands (1995).
- [83] Bendixen, H. J. "Safeguards against pathogens in Danish biogas plants" Water Science and Technology, 30, (12), 171-180 (1994).
- [84] Smith, S. R., Lang, N. L., Cheung, K. H. M. and Spanoudaki, K. "Factors controlling pathogen destruction during anaerobic digestion of biowastes" Waste Management, 25, (4), 417-425 (2005).
- [85] Lay, J. J., Li, Y. Y., Noike, T., Endo, J. and Ishimoto, S. "Analysis of environmental factors affecting methane production from high-solids organic waste" Water Science and Technology, 36, (6-7), 493-500 (1997).
- [86] Nielsen, H. B. "Control parameters for understanding and preventing process imbalances in biogas plants: Emphasis on VFA dynamics" Ph.D. dissertation, BioCentrum-DTU, Technical University of Denmark (2006).
- [87] Hwang, M. H., Jang, N. J., Hyum, S. H. and Kim, I. S. "Anaerobic bio-hydrogen production from ethanol fermentation: the role of Ph". Journal of Biotechnology, 111, (3), 297-309 (2004).
- [88] Moosbrugger, R. E., Wentzel, M. C., Ekama, G. A. and Marais, G. v. R. "A 5 pH point titration method for determining the carbonate and SCFA weak acid/bases in anaerobic systems" Water Science and Technology, 28, (2), 237-245. (1993)
- [89] McMahon, K. D., Stroot, P. G., Mackie, R. I. and Raskin, L. "Anaerobic codigestion of municipal solid waste and biosolids under various mixing conditioins- II: Microbial population dynamics" Water Research, 35, (7), 1817-1827 (2001)
- [90] Stroot, P. G., McMahon, K. D., Mackie, R. I. and Raskin, L. "Anaerobic codigestion of municipal solid waste and biosolids under various mixing conditions I. digester performance" Water Research, 35, (7), 1804-1816 (2001)
- [91] Vavilin, V. A. and Angelidaki, I. "Anaerobic degradation of solid material: Importance of initiation centers for methanogenesis, mixing intensity, and 2D distributed model" Biotechnology and Bioengineering, 89, (1), 113-122 (2005)
- [92] Angelidaki, I., Boe, K. and Ellegaard, L. "Effect of operating conditions and reactor configuration on efficiency of full-scale biogas plants" Water Science and Technology, 52, 189-194 (2005).

- [93] Liu, J. "Instrumentation, Control and Automation in Anaerobic Digestion. Ph.D. dissertation, Department of Biotechnology, Lund University, Sweden" (2003).
- [94] Hansson, M., Nordberg, Å., Sundh, I. and Mathisen, B. "Early warning of disturbances in a laboratory-scale MSW biogas process" Water Science and Technology, 45, (10), 255-260 (2002).
- [95] Chynoweth, D. P., Svoronos, S. A., Lyberatos, G., Harman, J. L., Pullammanappallil, P., Owens, J. M. and Peck, M. J. "Real-time expert system control of anaerobic digestion" Water Science and Technology, 30, (12), 21-29 (1994).
- [96] Ahring, B. K. "Status of science and application of thermophilic anaerobic digestion" Water Science and Technology, 30, (12), 241-249 (1994).
- [97] Switzenbaum, M. S., Giraldo-Gomez, E. and Hickey, R. F. "Monitoring of the anaerobic methane fermentation process" Enzyme and Microbial Technology, 12, 722-730 (1990).
- [98] Björnsson, L. "Intensification of the biogas process by improved process monitoring and biomass retention" Ph.D. dissertation, Department of Biotechnology, Lund University, Sweden (2000).
- [99] Mechichi, T. and Sayadi, S. "Evaluating process imbalance of anaerobic digestion of olive mill wastewaters" Process Biochemistry, 40, 139-145 (2005).
- [100] Hill, D. T. and Bolte, J. P. "Digester stress as related to iso-butyric and iso-valeric acids" Biological Wastes, 8, 33-37 (1989).
- [101] Hill, D. T. "Alkalinity measurements in anaerobic digestion systems as influenced by organic acid level and endpoint pH" Transactions of the ASAE, 33, (5), 1717-1719 (1990).
- [102] Björnsson, L., Murto, M., Jantsch, T. G. and Mattiasson, B. "Evaluation of new methods for the monitoring of alkalinity, dissolved hydrogen and the microbial community in anaerobic digestion" Water Research, 35, (12), 2833-2840 (2001).
- [103] Hawkes, F. R., Guwy, A. J., Hawkes, D. L. and Rozzi, A. G. "On-line monitoring of anaerobic digestion: Application of a device for continuous measurement of bicarbonate alkalinity" Water Science and Technology, 30, (12), 1-10 (1994).
- [104] Hill, D. T. and Holmberg, R. D. "Long chain volatile fatty acid relationships in anaerobic digestion of swine waste" Biological Wastes, 23, (3), 195-214 (1988).
- [105]. Hickey, R. F. and Switzenbaum, M. S. "Thermodynamics of Volatile Fatty-Acid Accumulation in Anaerobic Digesters Subject to Increases in Hydraulic and Organic Loading" Research Journal of the Water Pollution Control Federation, 63, (2), 141-144 (1991).
- [106] Anderson, G. K. and Yang, G. "Determination of bicarbonate and total volatile acid concentration in anaerobic digesters using a simple titration" Water Environment Research, 64, (1), 53-59 (1992).

- [107] Lahav, O., Morgan, B. E. and Loewenthal, R. E. "Rapid, Simple, and Accurate Method for Measurement of VFA and Carbonate Alklinity in Anaerobic Reactors" Environmental Science & Technology, 36, (12), 2736-2741 (2002).
- [108] Feitkenhauer, H., Sachs, J. V. and Meyer, U. "On-line titration of volatile fatty acids for the process control of anaerobic digestion plants" Water Research, 36, 212-218 (2002).
- [109] Boe, K., Batstone, D.J., Steyer, J.P. and Angelidaki, I. "Comparison of process parameters for monitoring and control of the biogas process" Manuscript (2006).
- [110] Murto, M., Björnsson, L. and Mattiasson, B. "Impact of food industrial waste on anaerobic co-digestion of sewage sludge and pig manure" Journal of Environmental Management, 70, (2), 101-107 (2004).
- [111] Ahring, B. K., Sandberg, M. and Angelidaki, I. "Volatile fatty acids as indicators of process imbalance in anaerobic digestors" Applied Microbiology and Biotechnology, 43, 559-565 (1995).
- [112] Pind, P. F. "On-line monitoring and control of the biogas process" Ph.D. dissertation, BioCentrum-DTU, Technical University of Denmark (2001).
- [113] Steyer, J.-P., Bouvier, J. C., Conte, T., Gras, P., Harmand, J. and Delgenes, J. P. "Online measurements of COD, TOC, VFA, total and partial alkalinity in anaerobic digestion processes using infra-red spectrometry" Water Science and Technology, 45, (1), 133-138 (2002).
- [114] Liu, J., Olsson, G. and Mattiasson, B. "Monitoring of two-stage anaerobic biodegradation using a BOD biosensor" Journal of Biotechnology, 100, 261-265 (2003).
- [115] Wang, J. Y., Zhang, H., Stabnikova, O. and Tay, J. H. "Comparison of lab-scale and pilot-scale hybrid anaerobic solid-liquid systems operated in batch and semi-continuous modes" Process Biochemistry, 40, (11), 3580-3586 (2005).
- [117] Wang, J. Y., Zhang, H., Stabnikova, O. and Tay, J. H. "Comparison of lab-scale and pilot-scale hybrid anaerobic solid-liquid systems operated in batch and semi-continuous modes" Process Biochemistry, 40, (11), 3580-3586 (2005).
- [118] Hickey, R. F., Vanderwielen, J. and Switzenbaum, M. S. "The effect of heavy metals on methane production and hydrogen and carbon monoxide levels during batch anaerobic sludge digestion" Water Research, 23, (2), 207-218 (1989).
- [119] Hickey, R. F. and Switzenbaum, M. S. "The response and utility of hydrogen and carbon-monoxide as orocess indicators of anaerobic digesters subject to organic and hydraulic overloads" Research Journal of the Water Pollution Control Federation, 63, (2), 129-140 (1991).
- [120] Delbès, C. Diversité et dynamique structurales et fonctionnelles de la communauté microbienne d'un digesteur anaérobie : Approche moléculaire à partir des ADNr et ARNr 16s, Université Claude Bernard, Lyon I, p.170 (2000).
- [121] Elissalde, N. «Les germes pathogènes dans les boues résiduaires des stations

- d'épurations urbaines » Contrats ADEME n° 2750010 et 2750009, 90p.
- [122] Boe, K., Batstone, D.J. and Angelidaki, I. Optimisation of serial CSTR biogas reactors using modeling by ADM1. In: The First International Workshop on the IWA Anaerobic Digestion Model No.1 (ADM1), 2-4 September 2005, Lyngby, Denmark. Proceedings, pp. 219-221. International Water Association, London, UK (2005).
- [123] Bendixen, H. J. "Safeguards against pathogens in Danish biogas plants" Water Science and Technology, 30, (12), 171-180 (1994).
- [124] De Bok, A. F. M., Plugge, C. M. and Stams, A. J. M. "Interspecies electron transfer in methanogenic propionate degrading consortia". Water Research, 38, (6), 1368-1375 (2004).
- [125]. Metcalf & Eddy," Wastewater Engineering, treatment and reuse", (4<sup>th</sup> edition). McGraw-Hill book co., USA (2003).
- [126] Mattiasson, B. "Anaerobic digestion generates fatty acids" Industrial Bioprocessing, 26, (6), 8-9 (2004).
- [127] Olivier Bernard, Zakaria Hadj-Sadok, Denis Dochain, Antoine Genovisi, Jean-Philipe Steyer "Dynamical model development and parameter identification for anaerobic wastewater treatment process" Biotechnology Bioenergy, 75 (4), 424-438 (2001).
- [128] Feng, Y., Behrendt, J., Wendland, C., Otterpohl, R. "Parameters analysis and discussion of the anaerobic digestion model No.1 (ADM1)" Water Science & Technology, 54, (4), 139–147 (2006).
- [127] Wayne J. Parker "Application of the ADM1 model to advanced anaerobic digestion" Bioresource Technology, 96 (16), 1832-1842 (2005)
- [128] Fezzani Boubaker, Ben Cheikh Ridha, "Modelling of the mesophilic anaerobic codigestion of olive mill wastewater with olive mill solid waste using anaerobic digestion model No. 1 (ADM1)" Bioresource Technology, 99, (14), 6565-6577 (2008).
- [129] Bharat K.V. Penumathsa, Giuliano C. Premier, Godfrey Kyazze, Richard Dinsdale, Alan J. Guwy, Sandra Esteves, Jorge Rodríguez "ADM1 can be applied to continuous biohydrogen production using a variable stoichiometry approach" Water Research, 42, (16), 4379-4385 (2008)
- [130] Tartakovsky, S.J. Mu, Y. Zeng, S.J. Lou, S.R. Guiot, P. Wu "Anaerobic digestion model No. 1-based distributed parameter model of an anaerobic reactor: II. Model validation" Bioresource Technology, 99, (9),3676-3684B (2008).
- [131] Boubaker Fezzani, Ridha Ben Cheikh, "Extension of the anaerobic digestion model No. 1 (ADM1) to include phenolic compounds biodegradation processes for the simulation of anaerobic co-digestion of olive mill wastes at thermophilic temperature" Journal of Hazardous Materials, 162, (2-3), 1563-1570 (2009)

- [132]. Peter Reichert, "Aquqsim 2.0, Computer program for Identification and simulation of aquatic systems", Swiss federal institute for environment science and technology (EAWAG), ISBN:3-906484-17-3, September (1998).
- [133] Peterson, E.E. "Chemical reaction analysis" Prentice-Hall, Englewood Cliffs, NJ, U.S (1965).
- [134] Henze, M., Gujer, W., Mino, T. and van Loosdrecht, M., (IWA Task Group on Mathematical Modelling for Design and Operation of Biological Wastewater Treatment) "Activated Sludge Models ASM1, ASM2, ASM2d and ASM3" IWA Publishing, London, U.K (2000).
- [135] Eastman, J.A. and Ferguson, J.F. "Solubilization of particulate organic carbon during the acid phase of anaerobic digestion" J. Wat. Poll. Cont. Fed. Vol 53: 352-266 (1981).
- [136] Hobson, P.N. "The kinetics of anaerobic digestion of farm wastes" J. Chem. Tech. Biotechnol. Vol 33B: 1-20 (1983).
- [137] Chen, Y.R. and Hashimoto, A.G. "Substrate utilization kinetic model for biological treatment process" Biotech. Bioeng. Vol 22, No 10: 2081-2095 (1980).
- [138] Michaelis, L. and Menten, L. "Die Kinetik der Invertinwirkung" Biochem. Z. Vol 49: 334-369 (1913).
- [139] Whitman, W.G. "The two-film-theory of absorption". Chem. Met. Eng. Vol 29: 147 (1923).
- **[140]** Bolzonella, D., Zanette, M., Pavan, P., Cecchi, F.. Extreme thermophilic anaerobic pre-fermentation of waste activated sludge to enhance anaerobic digestion performances. 1<sup>st</sup> MCCEE, 482-488 **(2006)**
- [141] Bolzonella D., Innocenti L., Pavan P., Traverso P., Cecchi F., "Semi-dry Thermophilic digestion of the organic fraction of municipal solid wastes: focusing on the start-up phase", Bioresource technology, 86, 123-129 (2003).
- [142] Bixio D., De Deken B., van Hauwermeiren P." Anaerobic digestionin low loaded systems" A case study. Med. Fac. Landbouww Univ. Gent, 64(5a), 99-102 (1999)
- [143] Wook N., Kang W., Hwang S. "Mechanical pre-treatment of waste activated sludge for anaerobic digestion process" Water research, 34(8), 2362-2368 (2000).



#### **ANNEXE A**

Table A.1. Les valeurs initiales et estimées des paramètres cinétiques cas des boues à la phase mésophile

Paramètres cinétiques	Nom	Unités	Valeurs initiales utilisées ADM1	Valeurs initiales	Valeurs estimées
K <sub>dis</sub>	Constante de désintégration	Day <sup>-1</sup>	0.5**	0.7	0.7
K <sub>hyd.Ch</sub>	Constante d'hydrolyse de	Day <sup>-1</sup>	10**	1.25*	0.4
	Carbohydrate				
K <sub>hyd.Pr</sub>	Constante d'hydrolyse	Day <sup>-1</sup>	10**	0.5*	0.008
	protéine				
$\mathbf{K}_{hyd.Li}$	Constante d'hydrolyse	Day <sup>-1</sup>	10**	0.4*	0.4
	lipide				

<sup>\*</sup> valeurs moyennes obtenues de (Mata-Alvarez, 2003) \*\* valeurs obtenues de (Batstone et all, 2003)

Table A.2. Les valeurs initiales et estimées des paramètres cinétiques cas des boues à la phase thermophile

Paramètres cinétiques	Nom	Unités	Valeurs initiales utilisées ADM1	Valeurs initiales	Valeurs estimées
K <sub>dis</sub>	Constante de désintégration	Day <sup>-1</sup>	0.5**	0.7	0.7
K <sub>hyd.Ch</sub>	Constante d'hydrolyse de Carbohydrate	Day <sup>-1</sup>	10**	1.25*	2.0
K <sub>hyd.Pr</sub>	Constante d'hydrolyse protéine	Day <sup>-1</sup>	10**	0.5*	0.7
K <sub>hyd.Li</sub>	Constante d'hydrolyse lipide	Day <sup>-1</sup>	10**	0.4*	0.8

<sup>\*</sup> valeurs moyennes obtenues de (Mata-Alvarez, 2003)
\*\* valeurs obtenues de (Batstone et all, 2003)

Table A.3. Les valeurs initiales et estimées des paramètres cinétiques cas des déchets mélangés aux boues à la phase mésophile

Paramètres	Nom	Unités	Valeurs	Valeurs	Valeurs
cinétiques			initiales	initiales	estimées

			utilisées ADM1		
K <sub>dis</sub>	Constante de désintégration	Day <sup>-1</sup>	0.5**	0.7	0.5
K <sub>hyd.Ch</sub>	Constante d'hydrolyse de Carbohydrate	Day <sup>-1</sup>	10**	1.25*	1.017
K <sub>hyd.Pr</sub>	Constante d'hydrolyse protéine	Day <sup>-1</sup>	10**	0.5*	0.3842
K <sub>hyd.Li</sub>	Constante d'hydrolyse lipide	Day <sup>-1</sup>	10**	0.4*	0.999

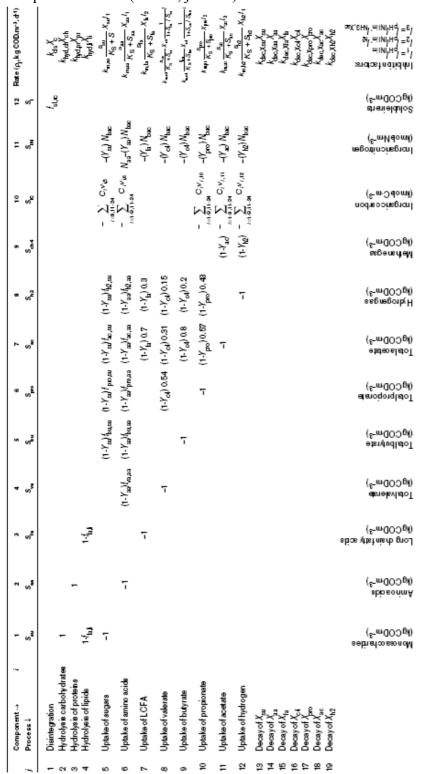
<sup>\*</sup> valeurs moyennes obtenues de (Mata-Alvarez, 2003) \*\* valeurs obtenues de (Batstone et all, 2003)

Table A.4. Les valeurs initiales et estimées des paramètres cinétiques cas des déchets solides mélangés aux boues à la phase thermophile

Paramètres cinétiques	Nom	Unités	Valeurs initiales utilisées ADM1	Valeurs initiales	Valeurs estimées
K <sub>dis</sub>	Constante de désintégration	Day <sup>-1</sup>	0.5**	0.7	0.7
K <sub>hyd.Ch</sub>	Constante d'hydrolyse de Carbohydrate	Day <sup>-1</sup>	10**	1.25*	1.0
K <sub>hyd.Pr</sub>	Constante d'hydrolyse protéine	Day <sup>-1</sup>	10**	0.5*	0.7
K <sub>hyd.Li</sub>	Constante d'hydrolyse lipide	Day <sup>-1</sup>	10**	0.4*	1.0

<sup>\*</sup> valeurs moyennes obtenues de (Mata-Alvarez, 2003) \*\* valeurs obtenues de (Batstone et all, 2003)

**Tableau B.1.** Coefficients biochimique  $(v_{ij})$  et taux de réactions cinétiques  $(\rho_j)$  des composés solubles (i=1-12, j=1-19)



**Tableau B.2.** Coefficients biochimique ( $v_{ij}$ ) et taux de réactions cinétiques ( $\rho_j$ ) des composés particulaires (i=13-24, j= 1-19)

m².4¹)		X, I,	, x	-X412	2,18	S/ S	Xeed 3	$\chi_{x_1l_2}$	- X <sub>12</sub> I,			2 .	. 64	∞x,eHn <sup>1</sup> 'mini <sup>l</sup> Hq <sup>1</sup> = ε
Rate (p <sub>f</sub> kg COD.m².d¹)	kas X IndohYch IndohYch Kydi Yi	kna Ks+S	knus Ks+Ss	Knth Kg +Sh	New X + 5 X - 1 + 5	Kun Ka+Su Xu 1+Su/S	Ampa See	Artes Ke +S.	Kn. 12 Ko + Slo	λες χας χ χ χ χ χ χ χ χ χ χ χ χ χ χ χ χ χ χ χ	×2000	A Company	Kdoo Xh2 <sup>X</sup> h2	# INI/H <sup>d</sup> / = 1
Rate (p	* *	ž	¥	A.	A Party	K	Y.	A Sep	k <sub>n</sub> ,12	يدفيدنيد	. هد	يدقي	320	svotostnotididn
25 X	ξ <sub>1</sub>													streniatebaire (%-mGODg)
23 X <sub>h2</sub>									723				7	hydrogen de graders kg COD∙m-3)
22 X <sub>ac</sub>								×,				÷		Mccopw <sub>3</sub> )
								^						ceparte de graders
21 X <sub>pro</sub>							<sup>7</sup> g				,	-		ntopionate degradera kgCODm³)
						_								(⊱mGOD®)
20 X					7.2	7,8					7			etaryand buryate egadera egadera
81 %				<u>ي</u> ر						<del>.</del>				(6-mgOOp
														eneb_angebA∃O.
e *			~ <sub>8</sub>							7				kacoDm⊸3) kgCODm⊸3)
		_												(g_wgOOD®
17 Xm		7.8								<del>-</del>				suger degraders
2 × 15	<u>.</u> 5 7													kgCODm³)
														sbiqi.
5 × x	ž ·													ordeins (€-m-dODg)
														4
4t X	th.													Sabohydrates kgCODm²)
13 X°	÷												_	kgCODm²)
														Semposites MgCODm <sup>-3</sup> )
,	Disintegration Hydrolysis carbohydrates Hydrolysis of proteins Hydrolysis of lipids		acide			æ	nate		<u>s</u>					
tu →	ration is carbo is of prot	faugars	famino	fLCFA	fvalerate	fbutyrat	fpropio	facetate	fhydrog	×8×8×		.e.,	× 24	
Component → Process ↓	Disintegration Hydrolysis carbolydr Hydrolysis of proteins Hydrolysis of lipids	Uptakeofaugans	Uptake of amino acids	Uptake of LCFA	Uptake of valerate	Uptake of butyrate	Uptake of propionate	Uptake of acetate	Uptake of hydrogen	Decayof X <sub>21</sub> Decayof X <sub>2</sub> Decay of X <sub>2</sub>	Decay of X	Decayot λ <sub>pm</sub> Decayof λ <sub>zz</sub>	Decay of X <sub>h2</sub>	
	-~-		-		_	-	0	_	2	<u>ω 4 π</u>				

Tableau B.3. Implémentation des processus acides bases

	Component i $\rightarrow$	4a	4b	5a	5b	6a	6b	7a	7b	10a	10b	10c	11a	11b	
j	Process j ↓	$S_{HVa}$	S <sub>Va</sub> .	S <sub>HBu</sub>	S <sub>Bu</sub>	S <sub>HPro</sub>	S <sub>Pro-</sub>	SHAC	S <sub>Ac</sub> .	Sco2	S <sub>HCO3</sub> .	S <sub>co3</sub>	S <sub>NH4+</sub>	S <sub>NH3</sub>	Reaction rate: ρ <sub>j</sub> , g COD/(m <sup>3</sup> ·d)
AB-1	Valerate	1	-1												$k_{\text{A/B,HVa}} \Big( \! S_{\text{Va}^-} \cdot S_{\text{H}^+} - K_{\text{a,va}} \cdot S_{\text{HVa}} \Big)$
AB-2	Butyrate			1	-1										$k_{A/B,HBu} \Big(\! S_{\underline{Bu}} \cdot S_{\underline{H}^+} - K_{\underline{a},\underline{bu}} \cdot S_{HBu} \Big)$
AB-3	Propionate					1	-1								$k_{\text{A/B,HPro}} \! \! \left( \! S_{\text{pro}} \! \cdot \cdot S_{\text{H}^+} - K_{\text{a,pro}} \cdot S_{\text{HPro}} \right)$
AB-4	Acetate							1	-1						$k_{\text{A/B,HAc}}\!\!\left(\!\!S_{\text{Ac}^-}\cdot S_{\text{H}^+} - K_{\text{a,ac}}\cdot S_{\text{HAc}}\right)$
AB-5	Carbon dioxide									1	-1				$k_{\text{A/B,CO}_2} \Big( S_{\text{HCO}_3} \cdot S_{\text{H}^+} - K_{\text{a,CO}_2} \cdot S_{\text{H}_2\text{CO}_3} \Big)$
AB-5	Bicarbonate										1	-1			$k_{_{\text{A/B},\text{HCO}_3}}\!\left(\!S_{\text{CO}_3^2}\!\cdot S_{_{\text{H}^+}}-K_{_{\text{a,HCO}_3}}\cdot S_{_{\text{HCO}_3}}\right)$
AB-7	Ammonium												1	-1	$k_{AB,NH_4^+} \Big( S_{NH_3} \cdot S_{H^+} - K_{a,NH_4^+} \cdot S_{NH_4^+} \Big)$
		Valeric acid (g COD/m³)	Valerate (g COD/m³)	Butyric acid (g COD/m³)	Butyrate (g COD/m³)	Propionic acid (g COD/m³)	Propionate (g COD/m³)	Acetic acid (g COD/m³)	Acetate (g COD/m³)	Carbon-dioxide (mole C/m³)	Bicarbonate (mole C/m³)	Carbonate (mole C/m³)	Ammonium (g N/m³)	Ammonia (g N/m³)	* k <sub>A/B,i</sub> (m³-mole <sup>-1</sup> ·d <sup>-1</sup> ) can be in between 10 <sup>7</sup> and 10 <sup>14</sup> , and generally the same results will be attained. ** For each acid-base this process can not be implemented together with its process in Append E

Tableau B.4. Contenu de carbone  $(C_i)$  et d'azote  $(N_i)$  dans chaque composé

j	Name	Description	C content	mole C/g COD	N content	g N/g COD
1	S <sub>su</sub>	monosaccharides	$C_{su}$	6/192	N <sub>su</sub>	0
2	Saa	amino acids	Caa	0.0300	N <sub>aa</sub>	0.098
3	S <sub>fa</sub>	total LCFA	$C_{fa}$	0.0217	N <sub>fa</sub>	0
4	S <sub>va</sub>	total valerate	C <sub>va</sub>	5/208	N <sub>va</sub>	0
5	S <sub>bu</sub>	total butyrate	C <sub>bu</sub>	4/160	N <sub>bu</sub>	0
6	Spro	total propionate	C <sub>pro</sub>	3/112	N <sub>pro</sub>	0
7	Sac	total acetate	Cac	2/64	N <sub>ac</sub>	0
8	S <sub>h2</sub>	hydrogen	C <sub>h2</sub>	0	N <sub>h2</sub>	0
9	S <sub>ch4</sub>	methane	C <sub>ch4</sub>	1/64	N <sub>ch4</sub>	0
10	S <sub>IC</sub>	inorganic carbon	C <sub>IC</sub>	-	N <sub>IC</sub>	0
11	S <sub>IN</sub>	inorganic nitrogen	C <sub>IN</sub>	0	N <sub>IN</sub>	1
12	Sı	soluble inerts	C <sub>SI</sub>	0.0300	N <sub>SI</sub>	0.028
13	X <sub>c</sub>	composite	C <sub>Xc</sub>	0.0279	N <sub>Xc</sub>	0.028
14	X <sub>ch</sub>	carbohydrates	C <sub>ch</sub>	0.0313	N <sub>ch</sub>	0
15	X <sub>pr</sub>	proteins	C <sub>pr</sub>	0.0300	N <sub>pr</sub>	0.098
16	X <sub>li</sub>	lipids	Cli	0.0217	Nii	0
17~23	X <sub>su~h2</sub>	biomass	C <sub>biom</sub>	5/160	N <sub>biom</sub>	0.0875
24	X <sub>i</sub>	particulate inerts	C <sub>XI</sub>	0.0300	N <sub>XI</sub>	0.028
0	X <sub>c,raw</sub>	raw input	$C_{Xc,raw}$	0.0217	N <sub>Xc,raw</sub>	0.028
	-					

#### ملخص

هذا العمل يتمحور حول الدراسة العملية (التجريبية) والمحاكاة الرقمية للتحلل اللاهوائي للأوحال والبقايا العضوية الصلبة عند درجة الحرارة 35°م (ميزوفيلية) و 55°م (تارموفيلية), لهدف جعل هذه الأوحال والبقايا مستقرة بيولوجيا من جهة, و كذا جعلها ذات قيمة بإنتاجها لغاز بيولوجي (غاز حيوى) من جهة أخرى.

أو  $V_{\rm p}$  التحلل اللاهوائي يخص فقط الأوحال الناتجة عن محطات التنقية عند درجة الحرارة  $^{\circ}$ 05م. نتائج تحليل هذه الأوحال بينت أنها تحتوي على جزء عضوي هام كذلك لقد قمنا بقياس عوامل الاستقرارية للتحلل اللاهوائي مثل ال $^{\circ}$ 0 القلوية, والأحماض الدسمة المتطايرة ....الخ. قيم هذه العوامل وضحت السير الجيد لطريقة التحلل هذه مع معدل خاص لإنتاج الغاز الحيوي يقد رب  $^{\circ}$ 0.15 م من المواد الصلبة المتطايرة. زيادة على ذلك, وفي إطار تحسين معدل إنتاج الغاز الحيوي, الرفع من كمية المواد الصلبة المعالجة, و كذا التقدير الجيد لعمل التحلل اللاهوائي, بعض التغيرات في دراجة الحرارة ومكونات المواد الخام قد أخذت بعين الاعتبار.

بالنسبة لدراسة تأثير درجة الحرارة على إنتاج الغاز الحيوي, فانه قد قمنا برفع درجة الحرارة من الحالة الميزوفيلية الى الحالة التارموفيلية, حيث وجد أن هذه الأخيرة تأثر إيجابا على ظاهرة التحلل اللاهوائي. وهذا يمكن استخلاصه من التحسن الملحوظ في معدل إنتاج الغاز الحيوي الذي تعدت قيمته 0.4 0.5

نفس الشيء بالنسبة لتأثير مكونات المواد الخام الذي قمنا بدر استه في الشروط الميزو فيلية (عند الدرجة  $^{\circ}$ 7°م). فقد أستخلص تحسن في معدل إنتاج الغاز الحيوي الذي تعدى القيمة  $^{\circ}$ 0.3 مأ /كغ من المواد الصلبة المتطايرة, عندما أضيفت بعض البقايا العضوية للأوحال, و قد أجريت هذه التجارب في مفاعل صناعي.

في الأخير, آخر برنامج عملي (تجريبي) قد أخذ بعين الاعتبار التحلل اللاهوائي التارموفيلي (عند 55°م) لمواد خام مكونة من خليط للأوحال و البقايا العضوية, وقد أستخلص في هذه الحالة تحسن ملحوظ في معدل إنتاج الغاز الحيوي الذي بلغ قيمة 0.51 م $^{5}$  /كغ من المواد الصلبة المتطايرة.

قسم المحاكاة, قد أسس على استعمال نموذج رياضي مطور من طرف الجمعية العالمية للمياه (IWA) اسمه (ADM1), الذي بين اتفاق ملموس بين النتائج التجريبية و الأخرى المتحصل عليها من خلال استعمال النموذج.

من أجل إظهار نجاعة النتائج التجريبية المحصل عليها, فقد استعملت بعض الموازنات الكتلية للكربون. الأزوت و الفسفور. حيث ضل الخطأ المرتكب في الحدود المقبولة 10%.

#### Abstract

The research work of this thesis concern the anaerobic co-digestion of wastewater sludge mixed to solid wastes under mesophilic and thermophilic conditions; with the objective of biologically stabilizing them on one hand and producing biogas on the other hand.

First of all, wastewater sludge's were digested under mesophilic conditions. Substrate monitoring showed the presence of a high organic fraction. Moreover, stability parameters such as pH, alkalinity and volatile fatty acids (VFA) etc were monitored as well. The obtained values indicated a stable functioning of the digestion process with a biogas specific production rate of 0.15 m<sup>3</sup>/Kg TVS Furthermore and in order to increase the biogas specific production rate and treated waste flow rate as well as the optimization of the anaerobic digestion process. Modifications of temperature and substrate composition were considered.

For the study of the effect of temperature on biogas production, temperature was increased from the mesophilic temperature levels to thermophilic ones. It was found that it has a positive effect on anaerobic digestion. In fact, the biogas specific production rate increased to a value of  $0.4~\text{m}^3/\text{KgTVS}$ .

Moreover, substrate composition effect was studied under mesophilic conditions. It was noticed that the biogas specific production rate increased to a level of 0.31 m<sup>3</sup>/KgTVS when organic solid wastes were added to wastewater sludge eventhough these experiments were realized on an industrial scale anaerobic digester.

Finally, the last experimental program considered the thermophilic anaerobic co-digestion of a mixture of wastewater sludge and solid waste. The results showed an important increase in the biogas specific production rate which attained the value of 0.51 m<sup>3</sup>/KgTVS. The simulation part of this work was undertaken using the mathematical model of anaerobic digestion developed by the international water association (IWA) (ADM1) which produced results in a relative agreement with the experimental ones.

In order to asses the reliability of the experimental results, mass balances of inflow versus outflow of carbon, nitrogen and phosphate were established. The obtained error was found to be within the acceptable range of 10%.

#### Résumé

Ce travail de recherche porte sur l'étude expérimentale et la simulation de la (co)-digestion anaérobie des boues et des déchets solides en phase mésophile et thermophile, dont le but est de les stabiliser biologiquement d'une part et de les valoriser sous forme de biogaz d'autre part.

En premier lieu, la digestion anaérobie a concerné les boues de station d'épuration seules en phase mésophile. Les résultats d'analyse du substrat ont montrés qu'il renferme une importante fraction organique. De même il a été procédé à la mesure des paramètres de stabilité tel que le pH, l'alcalinité, les acides gras volatils (AGV) etc. Les valeurs de ces paramètres de stabilité indiquent le bon déroulement du processus de digestion avec un taux spécifique de production de biogaz de l'ordre de 0.15 m³/Kg SVT. De plus et dans le but d'améliorer le taux de production de biogaz, d'augmenter le débit des déchets traités ainsi que l'optimisation de la performance du processus de la digestion anaérobie. Des modifications de la température et de la composition du substrat ont été considérées.

Pour l'étude de l'influence de la température sur la production du biogaz, il a été procédé à l'augmentation de la température de la phase mésophile à la phase thermophile. En effet, il a été trouvé que cette dernière influe positivement sur le phénomène de digestion anaérobie. Ceci peut être constaté par l'amélioration du taux spécifique de production de biogaz qui est passé à une valeur de 0.4 m³/Kg SVT.

De même l'effet de l'influence de la composition du substrat a été considéré dans les conditions mésophiles. Il a été constaté une amélioration du taux spécifique de production de biogaz qui est passé à une valeur de 0.3 m³/Kg SVT quand des déchets organiques sont ajoutés aux boues, combien même ces expériences ont été réalisées sur un pilote industriel. Enfin, le dernier programme expérimental a considéré une digestion anaérobie thermophile d'un mélange de boues et de déchets organiques. Il a été constaté dans ce cas une amélioration remarquable du taux spécifique de production de biogaz, qui atteint une valeur de 0.51 m³/Kg SVT.

La partie simulation a été entreprise en utilisant le modèle mathématique développé par l'international water association (IWA) (ADM1) qui a montré une relative concordance entre les résultats expérimentaux et ceux obtenus par le modèle.

Pour mettre en relief la fiabilité des résultats expérimentaux, des bilans massiques pour le carbone, l'azote et le phosphore ont été réalisés, l'erreur est restée dans la limite acceptable de 10% pour ce type de procédé.